SYNTHESE, REAKTIVITÄT UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON 1,2-DIAZETIDINEN UND 2,5-DIHYDRO-1,2-DIAZEPINEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Hans Höchstetter
aus Bad Berneck i. F.

Düsseldorf 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0073

SYNTHESE, REAKTIVITÄT UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON 1,2-DIAZETIDINEN UND 2,5-DIHYDRO-1,2-DIAZEPINEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

HANS HÖCHSTETTER

aus Bad Berneck i.F.

Düsseldorf 1985

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H.-D. Martin

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung : 28. Mai 1985

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin, danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die große Unterstützung beim Ortswechsel nach Düsseldorf. Seine Anregungen und seine Diskussionsbereitschaft haben diese Arbeit sehr gefördert.

Herrn Prof. Dr. D. Mootz danke ich für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen.

Allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie der Universität Düsseldorf sei an dieser Stelle ein Dank für das kollegiale Arbeitsklima ausgesprochen.

MEINEN ELTERN GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINLEITUNG	1
II.	PROBLEMSTELLUNG	16
III.	HAUPTTEIL	19
1.	Heterobicyclo[2.2.0]hexene: gespannte Kleinringverbindungen mit interessanter Reaktivität als potentielle Bausteine in der Heterocyclensynthese	19
1.1	Literaturübersicht über die Darstellung	19
1.2	Eigenschaften und Verwendung von Dewaraheterocyclen	23
1.3	Der Weg zum 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester als Vorläufer der tricyclischen Pyrazoline und Hausane	24
1.4	Darstellung und Spektroskopie des Photopyrimidons 53	27
2.	Thermolyse der bicyclischen Diazetidine 49, 92, 53 und des monocyclischen Biscarbamats 63	28
2.1.1	Thermolyse des Diazetidins 49; Strukturaufklärung und spektroskopische Eigenschaften von 84	28
2.1.2	Chemische Nachweise für die Struktur von 84	36
2.1.3	Mechanistische Betrachtungen zur Umlagerung 49 → 84	41
2.2	Thermisches Verhalten des Dihydropyridazins 63	49
2.2.1	Literaturüberblick	49
2.2.2	Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Thermolyseprodukts von 63	51
2.3.1	Thermolyse des 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dicarbonsäuredimethylesters 92	54
2.3.2	Mechanistische Betrachtungen zur Thermolyse von 92	58

2.4	Thermolyse des Photopyrimidons 53	59
3.	Cycloadditionen an 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester 49	60
3.1	Darstellung und Eigenschaften tricyclischer Pyrazoline	60
3.1.1	Allgemeine Betrachtungen	60
3.1.2	Addition von Diazomethan	62
3.1.3	Spektroskopische Eigenschaften der Verbindung 113	66
3.1.4	Addition von 2-Diazopropan	69
3.1.5	Addition von Phenylmethyldiazomethan	74
3.1.6	Addition von Diphenyldiazomethan	77
3.1.7	Addition von Diazofluoren	82
3.1.8	Additionsversuche mit Phenyldiazomethan	83
3.2	Cycloadditionsversuche mit weiteren 1,3-Dipolen	83
3.2.1	Addition von Benzonitriloxid	84
3.2.2	Addition von Diphenylnitrilimin	86
3.3	Weitere Cycloadditionsversuche an 49 und 53	87
3.4	Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen der Tricyclen 112, 113, 120, 123 und 126	88
4.	Thermolysen der tricyclischen Pyrazoline	89
4.1	Allgemeine Betrachtungen	89
4.2	Thermolyse der Pyrazoline 123 und 124 und spektroskopische Eigenschaften der Hausane 147 und 148	90
4.3	Mechanistische Betrachtungen	95
4.4	Thermolysen der Pyrazoline 112, 120, 121 und des Δ^2-Pyrazolins 125	96
5.	Photolysen der tricyclischen Pyrazoline 112, 120, 121 und 123	97
5.1	Allgemeine Betrachtungen	97
5.2.1	Photolyse des Pyrazolins 120 und Strukturaufklärung der Produkte	99
5.2.2	Röntgenstrukturanalyse von 202	106

5.3.1	Photolyse von 112 und 123	108
5.3.2	Photolyse des unsymmetrisch substituierten Pyrazolins 121	112
5.3.3	Photolyse des Pyrazolins 113	114
5.3.4	Photolyse des Diazofluorenaddukts 124	115
5.4	Abwandlung der Bestrahlungsbedingungen	115
5.5	Mechanistische Betrachtungen	115
6.	Thermolysen der tricyclischen Hausane 201, 203, 147 und 148	121
6.1	Allgemeine Betrachtungen	121
6.2.1	Thermolyse des Hausans 148	125
6.2.2	Mechanistische Betrachtungen	127
6.3.1	Thermolyse des Hausans 203	128
6.3.2	Thermolysekinetik der Reaktion 203 → 232	129
6.4	Thermolyse und Thermolysekinetik des Hausans 147	130
6.5	Thermolyse des Hausans 201	131
6.6	Mechanistische Betrachtungen	131
7.	Spektroskopische und strukturelle Eigenschaften der Diazepine 232, 234 und 235	134
7.1	Allgemeine Betrachtungen	134
7.1.1	Dynamische NMR-Spektroskopie	134
7.1.2	Das Phämomen des "Austauschs"	136
7.1.3	Kinetik und Linienform	137
7.1.4	Gehinderte Rotation und dynamische NMR-Spektroskopie	138
7.2	Dynamische Prozesse bei den Diazepinen 232, 234 und 235	139
7.2.1	Austauschprozesse bei cyclischen Hydrazinen	139
7.2.2	Temperaturabhängigkeit der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Diazepine 232, 234 und 235	143
7.2.2.1	^{1}H-NMR-Spektren von 234	143
7.2.2.2	^{13}C-NMR-Spektren von 234	145
7.2.2.3	^{1}H-NMR-Untersuchungen an 235	148
7.2.2.4	^{13}C-NMR-Untersuchungen an 235	151
7.2.2.5	^{1}H-NMR-Untersuchungen an 232	154

7.2.2.6	^{13}C-NMR-Untersuchungen an 232	156
7.2.2.7	^{13}C-NMR-Untersuchungen des Biscarbamats 63	159
7.2.3	Diskussion der konformativen Möglichkeiten bei 232, 234 und 235	161
7.3	Linienformanalyse von 234 und 235	165
7.3.1	Diazepin 234	165
7.3.2	Diazepin 235	173
7.3.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Linienformanalysen	178
7.3.4	Fehlerdiskussion	179
7.4	Röntgenstrukturanalyse von 235	179
7.5	Vergleich von röntgenstrukturanalytischen Daten mit Ergebnissen einer MNDO-Rechnung mit Optimierung	180
8.	Semiempirische Rechnungen an den Diazetidinen 49, 92 und 203 Photoelektronenspektren von 49 und 203	183
8.1	Semiempirische Berechnungen	183
8.2	Photoelektronenspektren von 49 und 203	186
IV.	ZUSAMMENFASSUNG	188
V.	EXPERIMENTELLER TEIL	194
VI.	ANHANG	245
VII.	LITERATURVERZEICHNIS	257

Folgende Abkürzungen finden Verwendung:

a) im Text: ADM = Acetylendicarbonsäuredimethylester
MO = Molekülorbital
AO = Atomorbital
E_A = Aktivierungsenergie

b) in den Formelbildern und Schemata:
E = CO_2CH_3
Ph = C_6H_5
Ts = p-CH_3-C_6H_4-SO_2-
E_A = Aktivierungsenergie

c) in den Tabellen zu den NMR-Spektren:
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett,
q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett,
sept = Septett, m = Multiplett
Der Buchstabe "b" vor der Bezeichnung für die Signalstruktur bedeutet, daß die Linien der Signalgruppe entweder durch Austausch oder durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert sind, z. B.: "bd" = Dublett aus zwei verbreiterten Linien.

In einigen Tabellen mit älteren Literaturergebnissen wird aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit und Übersichtlichkeit die Einheit "kcal/mol" statt oder neben "kJ/mol" benutzt.

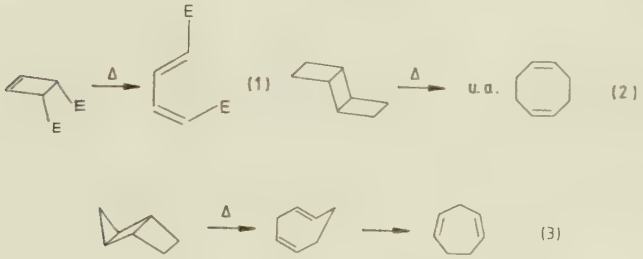
I. EINLEITUNG

Kleine Ringe und ihre "Chemie mit Spannung" sind ein Forschungsgebiet, das einerseits theoretisches und mechanistisches Interesse beansprucht und andererseits auch ästhetische Ansprüche und des Bearbeiters Neigung zur Exotik befriedigt. Häufig waren Gebilde wie 1 bis 6 anfangs nur synthe-

1 2 3 4 5 6

tische Herausforderungen, aber in fast allen Fällen erwies sich ihr Studium als sehr befruchtend für die Weiterentwicklung theoretischer Vorstellungen. Schon in der Frühzeit der MO-Theorie wurden beispielsweise für die Elektronenstruktur des Cyclobutans Modelle entwickelt [1,2], die dann von neuzeitlicheren, sehr verfeinerten experimentellen Methoden (z. B. Photoelektronenspektroskopie [4a]) bestätigt wurden.

Aber nicht nur die statischen Eigenschaften der kleinen Ringe beschäftigen den Chemiker, auch ihre Reaktivität zwang ihn oft, ausgetretene Pfade zu verlassen. Auf dem Gebiet der Valenzisomerisierungen wurde und wird der Dualismus "konzertierte Reaktion" versus "radikalische Reaktion" zum Großteil von der Chemie der kleinen Ringe getragen [3a]. Die Reaktions-



gleichungen (1) bis (3) zeigen typische Beispiele: für (1) [3b] und (3) [5] wurde jeweils ein konzertierter, für (2) [4b] ein diradikalischer Mechanismus bewiesen.

Die den Kleinringverbindungen innewohnende Spannungsenergie kann experimentell bestimmt werden [7]. Die gefundenen Werte für Kohlenwasserstoffe werden durch Kraftfeldrechnungen [6] meist gut reproduziert. Die Spannungsenergie, oder allgemeiner die sterische Energie setzt sich nach GREENBERG und LIEBMANN aus folgenden Anteilen zusammen [8]:

a) Abstoßung nicht direkt verbundener Atome, die durch Rotation oder Torsion zustande kommt
b) Baeyer-Spannung, d. h. Veränderung der Bindungswinkel
c) Bindungslängung oder Bindungsverkürzung
d) Verdrillung von Doppelbindungen
e) elektrostatische Spannung durch Ladungsabstoßung in geladenen Spezies

Auch für anellierte Kleinringverbindungen können Spannungsenergien ermittelt, berechnet oder nach der Benson'schen Inkrementmethode [7] abgeschätzt werden. Die Tabelle 1 listet Spannungsenergien für einige Vertreter auf.

Verbindung					
Spannungsenergie (kcal/mol)	57.3 [9]	65.05	50.70 [8]	65.5 [8]	79.75 [18]
(kJ/mol)	240.09	272.56	212.43	274.45	334.15
Verbindung					
Spannungsenergie (kcal/mol)	113.51 [11]	148.70 [18]	134.20	74.55 [18]	
(kJ/mol)	475.61	623.05	562.30	312.36	

Tabelle 1: Spannungsenergien kleiner, organischer Moleküle [8,9,10]

Sowohl mechanistisch-theoretisches als auch synthetisch-präparatives Interesse können zur Thermolyse solcher anellierter Kleinringverbindungen veranlassen. Bei der Abschätzung der Aktivierungsenergien solcher Reaktionen gibt die Berücksichtigung der Spannungsenergie und das Ausmaß ihrer Freisetzung im ersten Schritt zumindest Hinweise auf die zu erwartende Größenordnung [7]. Schema 1 zeigt eine Korrelation zwischen Spannungs- und Aktivierungsenergie bei [2+2]-Cycloreversionen [17].

$E_{Str.}$	27.4	30.5	41.2	50.7	80-90
E_A (kcal/mol)	62.5	a:64.0 b:60.7	55.0	36.0	ca. 22

Schema 1: Aktivierungsenergie und Spannung

So findet man bei der Thermolyse von Cyclobutan zu zwei Äthylenfragmenten eine Aktivierungsenergie von 62.5 kcal/mol [12], also 17 kcal/mol weniger als für den Zerfall des offenkettigen Butans benötigt wird (79.7 kcal/mol [13]). Die Energiedifferenz ist durch die Ringspannung von 26.2 kcal/mol [7] bedingt, die aber im Übergangszustand nicht völlig frei wird.
Anellierung eines Dreirings läßt die Aktivierungsenergie für den Ringöffnungsprozess deutlich sinken, wie die Reaktionsgleichungen (4) und (5) zeigen.

(4) E_A=38.56 kcal/mol [14]

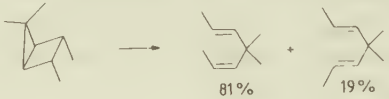
(5) E_A(a)=45.6 kcal/mol [15]
E_A(b)=52.3 kcal/mol [15]

Die Produktbildung kann durch ein gemeinsames Diradikal erklärt werden, das sich bevorzugt durch Rekombination stabilisiert, bei genügend thermischer Anregung aber auch unter Wasserstoffverschiebung oder Ringöffnung reagiert.
Noch drastischer wirkt sich eine Cyclobutananellierung aus (Gleichung 6).

(6)

E_a=36.0 kcal/mol [15]

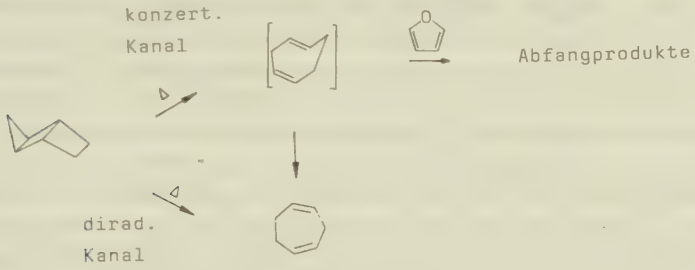
Bei analogen Tricyclen sinkt die Aktivierungsenergie allerdings kaum noch, die in Gleichung (2) gezeigte Reaktion benötigt 35.5 kcal/mol [4b].
Ausführlich untersucht wurden bei solchen Reaktionen auch Substituenteneinflüsse [17].
Noch 1982 schrieb E. SCHAUMANN in einem ausführlichen Übersichtsartikel [17] über [2+2]-Cycloreversionen, daß bei thermisch induzierten Vierringspaltungen der erlaubte, konzertierte $[\sigma^2_s+\sigma^2_a]$-Verlauf aus geometrischen Gründen keine Rolle spielt. Angeregt durch Experimente an Bicyclo[2.1.0]pentanderivaten wurde im Arbeitskreis von W.R. ROTH das 2,3,5,5-Tetramethylderivat 8 synthetisiert und einer Thermolyse unterworfen (Gleichung 7). Da eine Wasserstoffverschiebung zum Cyclopentenanalogen hier unmöglich ist, wird ausschließlich die Ringöffnung beobachtet. Die angetroffene Stereochemie



8 9 10 (7)

könnte hier die Bevorzugung einer konrotatorischen Ringöffnung nahelegen. Eindeutige Aussagen sind aber nicht möglich, da unter den Reaktionsbedingungen auch ein Diradikal (analog zu Gleichung 4) eine Rolle spielt. Es wurde daher nach einem Hausanderivat gesucht, welches unter milderen Bedingungen eine Cycloreversion eingeht.

Ausführliche Versuche am anti-Tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan (Schema 2) bestätigten dann ROTH's Vermutung, daß solche Hausanderivate (auch als "Homocyclobutene" bezeichnet) hauptsächlich eine $[\sigma_s^2+\sigma_a^2]$-Reaktion eingehen [5]. Die Ringöffnung



Schema 2: Ringöffnungen des Tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptans

zu cis,trans-1,4-Dienen entspricht dann einer konrotatorischen Ringöffnung eines Cyclobutens.

Während in der carbocyclischen Reihe anellierte Kleinringverbindungen [8] mit großer Intensität hinsichtlich Reaktivität und statischer Eigenschaften studiert wurden und noch werden, ist dies in der heterocyclischen Reihe weit weniger der Fall. Lediglich die Monocyclen, Heterocyclopropane und Heterocyclobutane,werden in größerem Ausmaß bearbeitet, die Zahl der Synthesen und mechanistischen Untersuchungen bei "Heteropolycyclen" ist dagegen noch überschaubar.
Die Beschreibung der Elektronenstruktur von Azetidinen und Aziridinen kann von ihren carbocyclischen Analoga abgeleitet werden [19]. Die Walsh-Orbitale sind nicht mehr degeneriert; die Gegenwart von Heteroatomen verändert sowohl die Lage als auch das Aussehen der MO's. Abbildung 1 zeigt am Beispiel des Oxetans (C_{2v}-Symmetrie), wie aus den beiden e_u-Orbitalen des Cyclobutans ein a_1- und ein b_2-Orbital des Heterocyclus erzeugt werden. Das a_1-MO ist mehr am Sauerstoff, das b_2-MO

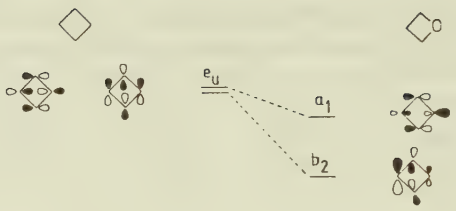


Abbildung 1: Vom Cyclobutan zum Oxetan

mehr am transanularen Kohlenstoff lokalisiert. Das höchste besetzte Molekülorbital im Oxetan ist allerdings eine b_1-Darstellung und aus den Cyclobutan-MO's nicht abzuleiten.
Die Reihenfolge der a_1- und b_2-Niveaus im Oxetan wird aber nicht von allen Rechenmodellen in gleicher Weise wiedergegeben; semiempirische Methoden plazieren a_1 unter b_2 [20]. Solche Diskrepanzen bezüglich der Bestimmung der Orbitalabfolge sowie ihrer Zuordnung zu Ionisationsenergien aus Photoelektronenspektren sind bei Heterodrei- und Vierringen häufig anzutreffen [19].

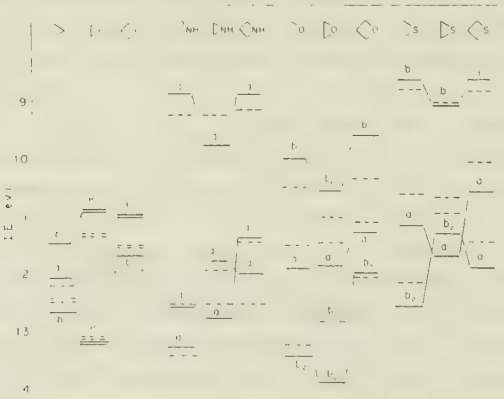


Abbildung 2: Ionisationspotentiale und Ringgröße

(---: STO-3G; —— : PE)

Sehr interessant ist ein Vergleich der ersten Ionisationspotentiale (lone-pairs) von Heterocyclopropanen, -butanen und ihren acyclischen Analogen. Abbildung 2 zeigt diese Niveaus für die Vertreter mit Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel [19]. Der folgende allgemeine Trend ist abzulesen: Cyclisierung zum Dreiring verursacht eine beachtliche Absenkung dieser Orbitalenergie, Ringerweiterung zum Vierring bringt wieder eine Anhebung mit sich. HOUK bietet folgende Erklärung an [19]: in den Cyclopropanderivaten sind die b_1-Orbitale deshalb so stabilisiert, weil die symmetrische Kombination der $\pi(CH_2)$-Orbitale der Ethanobrücke bindender ist als die symmetrische Kombination der $\pi(CH_3)$-Orbitale im acyclischen Molekül. Dadurch sinkt ihre Energie ab und kann das "lone-pair" nicht so sehr durch Zumischen destabilisieren, d. h. energetisch "hochdrücken". Das Ausmaß des Zumischens ist in der Reihe Azetin, Oxetan, Thietan auch an der Form des Ionisationssignals im Photoelektronenspektrum sichtbar: je weniger Schwingungsfeinstruktur auftritt, desto "reiner" ist das einsame Elektronenpaar [19].

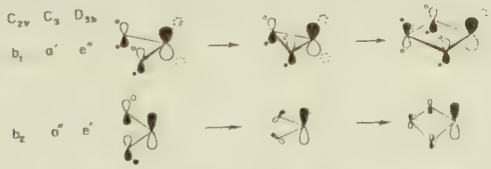


Abbildung 3: b_1- und b_2-Orbitale von acyclischen, Drei- und Vierringverbindungen

Beim Übergang vom Dreiring zum Vierring wird das b_1-Orbital wieder destabilisiert. Gemäß obigem Modell rührt dies von einem Nachlassen an $\pi(CH_2)$-Bindung, so daß das davon betroffene MO energetisch wieder ansteigt und deshalb besser mit dem "lone-pair" mischen kann und dieses "hochdrücken" kann [+]. Außerdem erhöht eine dritte Methylengruppe die Energie des

---

[+]: "energetisch ansteigen"≡"destabilisiert werden"≡"hochgedrückt werden"

$\pi(CH_3)+\pi(CH_3)$-Orbitals durch Hyperkonjugation.

Auch mit der Elektronenstruktur des Diazetins 13 befassen sich einige Arbeiten. WARRENER [22] und DEVAQUET [23] kamen hinsichtlich der Konformation am Hydrazinteil des Moleküls zu ähnlichen Ergebnissen: ab-initio- [23] und INDO-Berechnungen [22] ermitteln das trans-Konformere als das stabilere, bei INDO beträgt die Energiedifferenz aber nur 0.1 kJ/mol. Dieser Befund zeigt wieder eine allgemeine Schwäche mancher semiempirischer Rechenmethoden (besonders INDO- und CNDO/2 [24]), wenn sie auf heterocyclische Systeme angewandt werden, nämlich die Unfähigkeit, nichtbindende Wechselwirkungen richtig wiederzugeben. Besonders die Repulsionen einsamer Elektronenpaare werden häufig falsch eingeschätzt. Bisweilen liefert sogar eine einfache EHT-Rechnung bessere Ergebnisse [24].
Im Fall von 13 interessieren Konformationsberechnungen auch deshalb, weil im planaren Diazetidin sechs π-Elektronen cyclisch konjugiert angeordnet sind. WARRENER [22] zeigt mit einer einfachen Überlegung, daß dieses Gebilde nicht aromatisch sein kann.

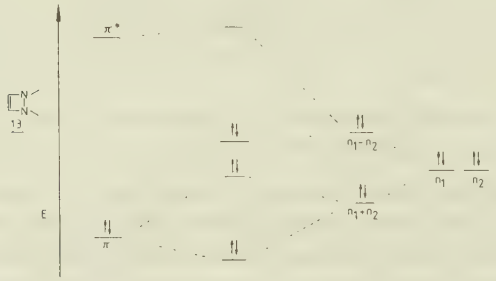
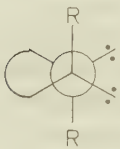


Abbildung 4: Wechselwirkungsdiagramm für planares 13

Gemäß einer "vorher-nachher"-Betrachtungsweise [25] (Abb.4)

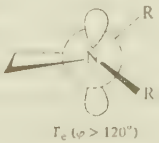
wird zunächst den beiden lone-pairs erlaubt, durch Wechselwirkung eine n_+- und eine n_--Kombination zu bilden (wie auch beim Diazetidin [31]). Diese mischen danach jeweils mit dem π- oder π^*-MO der Doppelbindung (je nach Symmetrie). Der einzige stabilisierende Prozess bei dieser Betrachtung ist die $\pi^*/(n_1-n_2)$-Wechselwirkung, die beiden anderen, $\pi/(n_1+n_2)$ und n_1/n_2, sind als Vierelektronenwechselwirkungen antibindend. Somit ist die planare Form energetisch ungünstig und wird durch Pyramidalisierung der beiden Stickstoffe vermieden.

Auch im Diazetidin, dem gesättigten Analogon von 13, ist die Konformation des Moleküls von Interesse. Üblicherweise bevorzugen cyclische und acyclische Hydrazine eine Konformation 14, in der die einsamen Elektronenpaare eine gauche-Anordnung mit Diederwinkeln von 90 bis 100° einnehmen [26,34,35]; eine trans-diaxiale Anordnung wird meist vermieden [27)+]. Im Vierring ist eine solche Anordnung 15 nur schwer realisierbar, da der Ring dann zu sehr über den normalen Faltungswinkel von 18-20° [28,30] hinaus gefaltet werden müßte. NELSEN [31] schlägt eine "quasiäquatoriale" Konformation 16e (bezüglich der Substituenten R) und eine "quasiaxiale" Konformation 17a vor, die er aufgrund der PE-Spektren postuliert. RADEMACHER ver-



14

15



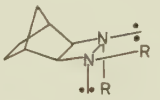
16e

17a

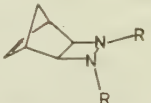
sucht eine Quantifizierung, indem er mit Hilfe des im PE-

+): In Sechsringsystemen soll allerdings in der Gasphase eine Konformation mit diaxialen lone-pairs überwiegen [29]; in Lösung wird ein Überwiegen der diäquatorialen Konformation postuliert [21]

Spektrum auftretenden Splits der lone-pairs und MINDO/3-Rechnungen eine empirische Gleichung [29,32] aufstellt, mit der er den Diederwinkel zwischen den Elektronenpaaren des Hauptkonformers zu 154° bestimmt. Wird für R die Isopropylgruppe gewählt, so liegt auch das Konformer 17a in nennenswertem Anteil vor [31], kleinere Substituenten bevorzugen 16e [31].
Auch für das Diaziridin kann mit dieser Methode (Split: ca. 0.5 eV) der Torsionswinkel zwischen den einsamen Elektronenpaaren bestimmt werden: er beträgt 140° [29,33].



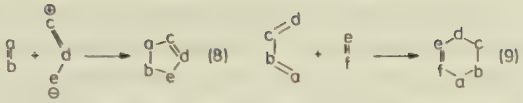
18



19

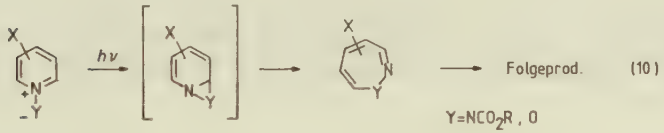
Im tricyclischen Hydrazin 18 ist eine Faltung des Diazetidinrings weitgehend unterbunden. Das Photoelektronenspektrum weist eine einzige Konformation aus, es dürfte sich um die gezeigte "trans"-Form handeln [31]. Im ungesättigten Analogon 19 beträgt der ΔIP-Wert der beiden einsamen Elektronenpaare rund 0.3 eV mehr als in 18. Der Diederwinkel C-N-N-C im Vierring von 18 und 19 ist sicher nahezu identisch. Nach der Rademacherschen Gleichung [29] lägen zwei verschiedene Diederwinkel vor; dies ist sicher nicht der Fall, die Anordnung der Substituenten in den planaren Vierringen ist sicher sehr ähnlich. Laut S.F. NELSEN [31] ist dieses Modell der Korrelation von ΔIP mit dem Torsionswinkel dann nicht mehr anwendbar, wenn das σ-Gerüst eines anellierten Kohlenwasserstoffs signifikant in die MO's der einsamen Elektronenpaare einmischt.

Fünf- und Sechsringheterocyclen sind durch klassische Kondensations- und thermische Cycloadditionsreaktionen mit fast jeder gewünschten Atomverknüpfung und jedem Substitutionsgrad in guten Ausbeuten zugänglich. Das in Gleichung (8) beschriebene Prinzip ist sehr eng mit dem Namen HUISGEN [42] verbunden; die Diels-Alder-Reaktion (9) ist auch für die



(8) (9)

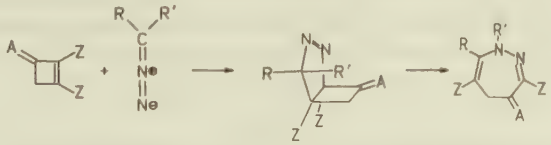
Heterocyclensynthese in weiten Bereichen anwendbar und war kürzlich Gegenstand eines ausführlichen Übersichtsartikels [43]. Die Synthese mittlerer Heterocyclen war lange Zeit problematisch. Dies wurde auch aus dem Grund als unbefriedigend empfunden, als viele "Heteroepine" große pharmakologische Bedeutung besitzen [45]. Erst ab Mitte der Sechzigerjahre, mit zunehmender Verbreitung der präparativen Photochemie [44a,b,c] und der synthetischen Verwendung von Kleinringverbindungen wurden auf diesem Gebiet gewaltige Fortschritte gemacht. Das Potential der in Gleichung (10) angedeuteten Reaktion wurde



Folgeprod. (10)

Y=NCO$_2$R, O

1980 von MUKAI [44] zusammengefaßt.
Eine ähnlich große Bedeutung besitzen Synthesen, in denen anellierte Kleinringverbindungen als Edukte oder wichtige Zwischenprodukte auftreten. Gleichung (11) zeigt einen neueren



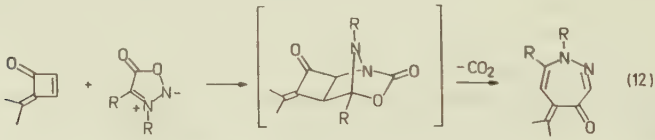
(11)

A=H$_2$, Z=CN, CO$_2$R
A=O, Z=H

R,R' =H; R=CH$_3$, Ph, CO$_2$R, R'=H

23

Zugang zu Siebenringen, der aber ebenfalls schon eine beachtliche Bandbreite besitzt [46]. Mechanistisch dürfte dies so vor sich gehen, daß ein intermediär auftretendes Anion 23 eine elektrocyclische Ringöffnung vom Typ "Cyclopentenylanion-Pentadienylanion" [47] eingeht. Dieses Prinzip ist in der Heterocyclensynthese von allgemeiner Bedeutung. Die Anwendbarkeit der Gleichung (11) erfährt allerdings dadurch eine Einschränkung, daß der Vierring an der Doppelbindung mindestens eine elektronenziehende Gruppe tragen muß. Diese dient im ersten Schritt zur Aktivierung der Doppelbindung für die Addition des Dipols und ist wohl auch zur Umlagerung des Bicyclus zum Monocyclus notwendig; vierringanellierte Pyrazoline ohne "Aktivierung" gehen diese Umlagerung nicht ein. Auch Cyclobutenone sind für die Sequenz (11) geeignet, wie übrigens auch Cyclopropene, die hierfür keine elektronenziehenden Gruppen brauchen [49].

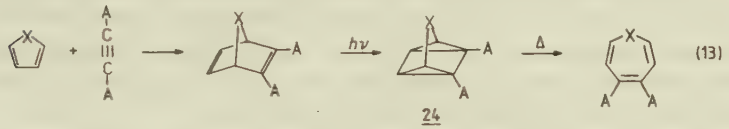


(12)

Ebenfalls der endo- oder exocyclischen Aktivierung bedarf die Reaktion von Cyclobutenen mit mesoionischen Heterocyclen [46c,50] wie Münchnonen oder Sydnonen, die eine breite Palette von Bisheteroepinderivaten zugänglich macht; ein typisches Beispiel bringt die Gleichung (12). Im Fall der Sydnone hat dieser Weg allerdings den Nachteil, daß wegen der nichtregiospezifischen Cycloaddition Isomerengemische isoliert werden, deren Trennung manchmal problematisch ist [50]. Die Natur der Reste R ist in weiten Bereichen variierbar.

Ein weiteres wichtiges und elegantes Prinzip der Synthese mittlerer Ringe ist der Aufbau gespannter Heteropolycyclen

durch thermische oder photochemische [2+2]-Cycloaddition mit nachfolgender, meist thermischer Valenzisomerisierung zum Monocyclus. In Gleichung (13) wird ein 7-Heteroquadricyclanderivat [51,52,53] erzeugt und unter sehr milden Bedingungen

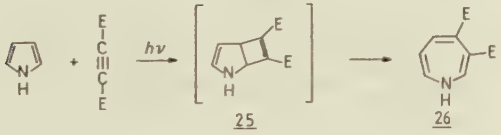


(13)

24

A=CO_2CH_3, CF_3 ; X= O, NR

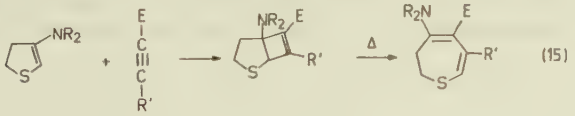
(24a: X=N-p-Tosyl; E_A=24.8 kcal/mol [51]; 24b: X=O; E_A=30 kcal/mol [52]) zum Heteroepin umgelagert. Eine Rückisomerisierung zum Norbornadienderivat wurde in der heterocyclischen Reihe nicht beobachtet [53]. Die im ersten Schritt stattfindende Diels-Alder-Reaktion zu Norbornadienderivat verläuft allerdings nur mit ADM oder Hexafluorbutin in befriedigenden Ausbeuten.
R. P. GHANDI berichtet über eine photochemische Umsetzung von unsubstituiertem Pyrrol mit ADM, die über eine nicht isolierbare Zwischenstufe 25 zum Azepin 26 führt (Gleichung 14) [39].



(14)

25 26

Die thermische Cycloaddition von cyclischen Enaminderivaten an Acetylene ergibt meist stabile Hetero[3.2.0]bicyclen, die sich wiederum thermisch zu Siebenringen isomerisieren lassen (Gleichung 15) [38].

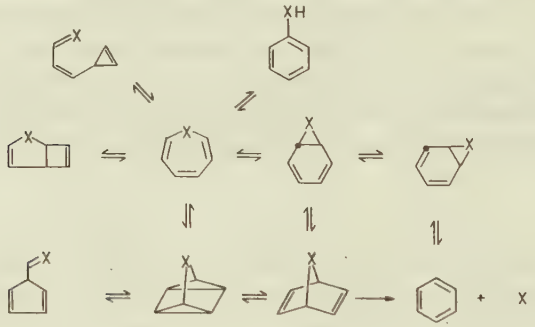


(15)

NR_2 : Morpholino R' : H, E

Arbeiten über ähnliche [3.2.0]-Systeme aus Dihydropyrrolen und Acetylenderivaten wurden von ACHESON [54] und REINHOUDT [36] zusammengefaßt.

Der Cyclobutenring mit seiner Neigung zur Valenzisomerisierung ist also zu einem wichtigen Instrument in der Heterocyclensynthese geworden. Aber auch das Reaktionspotential des Dreirings wird genutzt, indem man sein aus der carbocyclischen Reihe bekanntes, typisches Reaktionsverhalten [8,57,57b] auf heterocyclische Probleme zu übertragen versucht.
Auch bei der Reaktivität der Heterocyclen spielen kleine Ringe häufig die Schlüsselrolle. Schema 3 [44] zeigt typische Valenzisomerisierungen von Heteroepinen unter besonderer Berücksichtigung der Norcaradien-Tropiliden-Problematik [55,56].

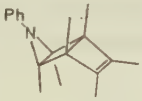


Schema 3: Valenzisomerisierungen von Heteroepinen: X = O, NR

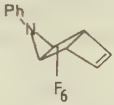
Bisher beschränkten sich Untersuchungen an Heteropolycyclen meist auf synthetisch-präparative Aspekte; die durch Umlagerungen aus ihnen gewonnenen mittleren Ringe sind häufig Gegenstand konformativer [61,62] oder auch theoretischer Untersu-

chungen [59,60,44]. Sogar Tricyclen wie 27 bis 29 [63-65], die zu kinetisch-mechanistischen Studien geradezu "einladen", sind in dieser Hinsicht kaum untersucht worden. Auch die für die carbocyclische Reihe schon recht gut parametrisierten Kraftfeldrechnungen fanden auf diesem Gebiet bisher kaum Anwendung.

27



28

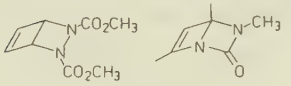


29

II. PROBLEMSTELLUNG

Gegenstand dieser Arbeit soll es sein, bi- und tricyclische cyclobutananellierte Diazetidinderivate zu synthetisieren, deren Struktur spektroskopisch zu belegen und das thermische und photochemische Verhalten dieser gespannten Systeme zu untersuchen. Besonderes Augenmerk soll der Frage gewidmet werden, ob aus Heterotricyclen durch Valenzisomerisierung bisher nicht bekannte Diazepinderivate zugänglich werden können.

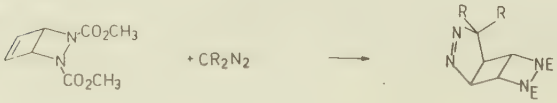
1. Diazabicyclo[2.2.0]hexanderivate



49 53 92 63

Zunächst sollte die Synthese der bereits beschriebenen Bicyclen 49 [91] und 53 [97] in präparativ verwertbaren Mengen angesteuert werden. Im Zusammenhang mit der Synthese von 49 aus 63 sollte die Photo- und Thermochemie letzterer Verbindung [91] nochmals genau inspiziert werden. Ferner sollten typische ^{13}C-NMR-spektroskopische Eigenschaften gesammelt werden, die später bei Strukturbeweisen anellierter Derivate von 49 verwertet werden sollen.
Die Thermolyse von 49 und 92 soll unter dem Aspekt untersucht werden, ob sich diese Verbindungen wie ihre carbocyclischen Analoga verhalten oder ob die N-N-Bindung mit ihren Estergruppen die Reaktivität mitbeeinflußt.

2. 1,3-dipolare Cycloadditionen



49 30 (16)

Durch 1,3-dipolare Cycloaddition sollen aus 49 tricyclische Gebilde 30 zugänglich sein. Gleichung (16) beschreibt den allgemeinen Fall einer Diazoalkanaddition. Auch die Möglichkeiten von Carben- und Nitrenadditionen sollen untersucht werden.

3. Thermolysen und Photolysen der tricyclischen Pyrazoline 30

30 31 34 33

Auf thermischem oder photochemischem Wege sollen aus Derivaten von 30 Diazatricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptane 31 zugänglich sein, die bereits valenzisomere Diazepine darstellen (Gleichung 17). Neben der Stickstoffeliminierung ist aber auch, besonders bei photochemischer Reaktionsführung, mit anderen Produkten, z. B. 33 oder 34, zu rechnen. Neuere Arbeiten über polycyclische Azoalkane [67,245] zeigen, daß deren Photochemie wesentlich vielschichtiger ist als die der mono- oder bicyclischen Pyrazoline.

4. Thermolysen der Tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptane 31

31 32

Die Tricyclen 31 sollen thermisch zu 1,2-Diazepinen (Divi-

nylhydrazinderivate) isomerisiert werden. Es soll geprüft werden, ob die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion wesentlich von der des carbocyclischen Analogons [5] abweicht.
Es wird erwartet, daß bei diesen Siebenringen für cyclische Hydrazine mittlerer Ringgröße typische dynamische Effekte [26] auftreten, so zum Beispiel Ringinversionen,N-Inversionen oder gehinderte Rotationen um N-CO-Bindungen. Solche Phänomene sind an Vier-, Fünf- und Sechsringhydrazinen zum Teil untersucht,es soll geprüft werden, ob sich der Trend mancher Eigenschaften (z. B. Zunahme der N-CO-Rotationsbarriere mit der Ringgröße vom Vierring zum Sechsring) auch im Siebenringhomologen fortsetzt.

III. HAUPTTEIL

1. HETEROBICYCLO[2.2.0]HEXENE: GESPANNTE KLEINRINGVERBINDUNGEN MIT INTERESSANTER REAKTIVITÄT ALS POTENTIELLE BAUSTEINE IN DER HETEROCYCLENSYNTHESE

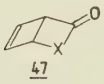
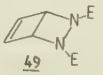
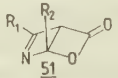
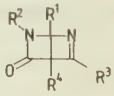
1.1 Literaturübersicht über die Darstellung

1962 veröffentlichte VAN TAMELEN [80] die Synthese des ersten Dewar-Isomeren eines Benzolderivats, des 1,2,5-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexadiens-2,5 40. Bald darauf wurde über den Grundkörper 41 berichtet [81]. Dieses Molekül und einige seiner Derivate (z. B. 42 und 43) gaben zu einer Vielzahl mechanistischer [82] und theoretischer [83] Arbeiten Anlaß, die sich bis weit in die Siebzigerjahre erstreckten und in entschei-

40 41 42 43

dender Weise zu unserem Wissen über konzertierte und biradikalische Valenzisomerisierungen beitrugen. Als "Dewar-Verbindungen" werden heute allgemein [2.2.0]Bicyclen bezeichnet.

Seit dem Ende der Sechzigerjahre begann man auch, die Photoreaktionen heterocyclischer Verbindungen in Hinblick auf "Dewarheterocyclen" zu studieren [84]. Diese waren bei manchen Reaktionen, z. B. der Photoisomerisierung von 2-Methylpyridin zu 4-Methylpyridin, schon früh als nicht isolierbare Zwischenstufen vorgeschlagen worden [84]. Die Tabelle 2 listet einige isolierbare Vertreter auf, die durch intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition aus Heterocyclohexadienderivaten zugänglich sind. Es fällt auf, daß die isolierbaren Ausbeuten meist mäßig sind und die Bicyclen häufig thermo-

Verbindung	Photolysebedingungen	Bemerkungen	Lit.
44	λ=254 nm	$t_{1/2}$=2.5 min (Raumtemp.)	85
R=-CF_3,-C_2F_5 45	λ>270 nm; Rückspaltng. bei λ<270 nm		86
R=-H,-CO_2CH_3 46	λ>300 nm;Aceton		87
 X=O, NR 47	X=O: Pyrex,-20 °C X=NR:	sehr zersetzl. RNCO-Abspaltng.	88,89 90
 49	Et_2O;λ>300 nm; 7h Ausbeute: 20 %	lagert um	91,92 diese Arbeit
50	λ>300 nm;Et_2O; 68h 95% Ausbeute	verliert CO_2 empf. geg. prot. Solv.	93
 51	R^1=R^2=H: 8K,Argonmatr. Pyrex R^1=CH_3,R^2=tBu: -70 °C	verliert HCN, CO_2,CH≡CH verliert Aceto-nitril	94 95
 52	R^1=R^2=R^4=CH_3,R^3=H:9h, Et_2O/NH_{31},-40 °C,Quartz	empf. geg. prot. Solv.	96

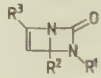
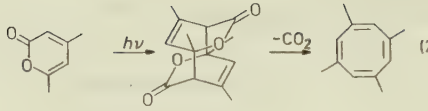
Verbindung	Photolysebedingungen	Bemerkungen	Lit.
48	λ>290 nm; Benzol	muß mit H_2 abfangen werden	90
 53	$R^1=R^2=R^3=CH_3$:λ>300nm Benzol,6h,100%	$\Delta G^{\neq}_{373}$=27.7 kcal /mol	97 diese Arbeit

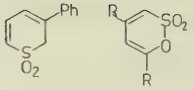
Tabelle 2: Dewarheterocyclen durch Photoreaktion aus Heterocyclohexadienen

labil sind. Sie isomerisieren oft schon bei Raumtemperatur zu den Edukten, spalten Kohlendioxid, Acetonitril oder ähnliches ab und sind häufig sehr empfindlich gegen protische Lösungsmittel. Etwas erhöhte thermische Stabilität kann bisweilen durch sperrige Substitution erreicht werden (51,52,53), die Photoprodukte sind dann aber für Cycloadditionen an ihre Doppelbindung ungeeignet. Die "Grundkörper" von 52 und 53 (R=H) sind photochemisch aus den entsprechenden Sechsringen überhaupt nicht zugänglich [96,97].

Wie bei 1,3-Cyclohexadienderivaten [98,115] muß man also auch bei Hetero- und Polyheterosechsringen häufig feststellen, daß zwei konjugierte Doppelbindungen kein Garant für eine Photoisomerisierung zum Dewarisomeren sind. Besonders resistent erweisen sich Schwefelheterocyclen gegen eine intramolekulare Cyclisierung: 54 liefert bei Bestrahlung entweder Lösungsmitteladdukte oder Folgeprodukte einer elektrocyclischen Ringöffnung [102], 54a liefert Butenolide [102b]. Bis 1982 wurde in der Literatur über keine einzige photochemische Synthese eines stabilen Thiabicyclo[2.2.0]hexanderivats berichtet [102a].



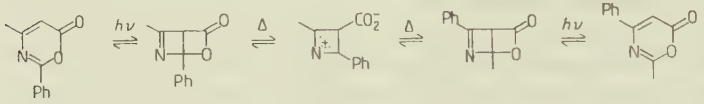
(20)



54 54a

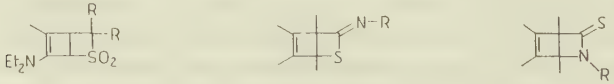
Häufig liegen Mono- und Bicyclus bei Bestrahlung in definierten Gleichgewichten vor, so bei 52 und 53 (s. Tab. 2). Dimerisierung wird ebenfalls beobachtet, so bei Pyridonen und Pyronen, wie Gleichung (20) zeigt [99].

Komplizierte Gleichgewichte zwischen Photo- und Thermoprodukten werden bei der Belichtung von Oxazinonen gefunden (Gleichung 21) [100,101].



(21)

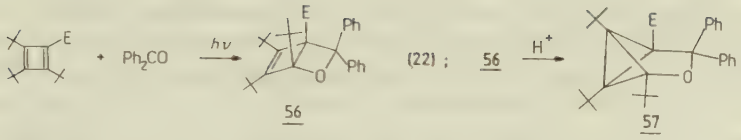
Neben den Photocyclisierungen spielen andere Verfahren zur Darstellung von Dewarheterocyclen nur eine untergeordnete Rolle. Erwähnt sei die thermische [2+2]-Cycloaddition von Inaminen mit Thietendioxidderivaten zu 58 [104] und die durch Aluminiumhalogenide katalysierte Umsetzung von Acetylenen mit Heterocumulenen zu 59 und 60 [105]. 49 kann auch in einer Diels-Alder-Reaktion von Cyclobutadien mit Azoester hergestellt werden [103b].



58 59 60

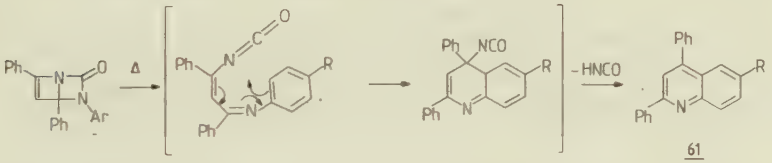
In der ersten photochemischen Cycloaddition eines [4]-Annulens erzeugte REGITZ [103a] den Bicyclus 56 durch Paterno-Büchi-Reaktion des stabilen Cyclobutadiens 55 mit Benzophenon (Glei-

chung 22).



1.2 Eigenschaften und Verwendung von Dewarheterocyclen

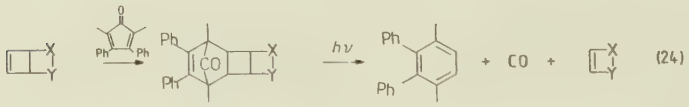
Die hochinteressante, säurekatalysierte Umlagerung von 56 zu 57 zeigt exemplarisch die herausragende Eigenschaft der Heterobicyclo[2.2.0]hexene, nämlich, daß sie immer wieder mit unerwarteten Umlagerungen aufwarten. Dem Chinolinderivat 61 sieht man nicht sofort an, daß es, wie Gleichung (23) erläutert, das Thermolyseprodukt eines Photopyrimidons darstellt [106].



Das Photopyrimidon 47o geht photochemisch in Methanol eine Ringöffnung zum Keten 62 ein, das dann zum entsprechenden Ketoester weiterreagiert. Beim Erhitzen spaltet 50 Kohlendioxid ab, das gebildete Cyclobutadienderivat kann mit Propargylester zum Bicyclus abgefangen werden, der unter den Reaktionsbedingungen zum Phthalester isomerisiert [93].

Die meisten der Bicyclen der Tabelle 2 lagern thermisch zu ihren monocyclischen Vorläufern um, kinetische Daten über solche Prozesse gibt es aber nur in Ausnahmefällen: das Dewarpyridin 44 benötigt dafür eine Aktivierungsenergie von 16.0 kcal/mol [85], der $\Delta H^{\neq}$-Wert bei 47 beträgt 33.2 kcal/mol [107]. Auch einige theoretische Arbeiten existieren, die sich mit der Reaktivität und Stabilität von Dewarpyridin [108,109] und -diazinen befassen. Einige Derivate von 47 (X=O) erlangten eine gewisse Bedeutung als photochemische Cyclobutadienquelle, insbesondere dann, wenn der mono- oder bisdeuterierte Antiaromat gefragt war [111]. Auch das brückenkopfdeuterierte 49 ist zugänglich und wurde als Cyclobutadienvorläufer genutzt [112].

Zur Darstellung von Azetin- und Diazetidinderivaten hat sich Warreners "Photoaromatisierungsreaktion" [22,113] bewährt, die von bicyclischen Heterocyclobutenen ausgeht (Gleichung 24).



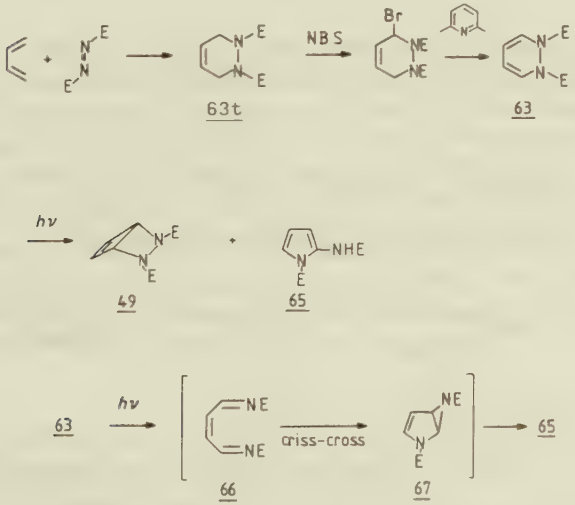
(24)

X= NCO_2CH_3, Y= CH_2, NCO_2CH_3

1.3 Der Weg zum 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester als Vorläufer der tricyclischen Pyrazoline und Hausane

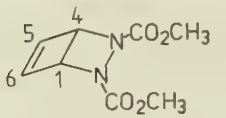
Bereits 1968 berichtete ALTMAN [91] über die photochemische Valenzisomerisierung des gut zugänglichen Dihydropyridazins 63 zum bicyclischen Diazetidin 49 und dem Pyrrol 65 (Schema 4). Dessen Entstehung wird durch eine photochemische, in der carbocyclischen Reihe wohlbekannte Ringöffnung [114] zum 1,6-Diazahexatrien 66, nachfolgender photochemischer "criss-cross"-Addition zum [3.1.0]Bicyclus 67 [115] und Dreiringöffnung zu

65 erklärt. Die von ALTMAN [91] genannten Ausbeuten (49: 61%; 65: 14%) konnten von WARRENER [22] nicht reproduziert werden, er gibt eine Ausbeute von 20% für 49 an. Dieser Wert konnte in den hier beschriebenen experimentellen Arbeiten erreicht werden. Unter Warreners Bestrahlungsbedingungen (Diethylether, 0 °C) weist das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohgemisches das Vorhandensein signifikanter Mengen des Pyrrols 65 aus (20-25%). Eine Änderung der Zusammensetzung des Rohgemisches konnte durch Absenkung der Photolysetemperatur auf -30 bis -40 °C und durch Tolerierung von Toluolspuren, die aus dem Eliminierungsschritt stammen, erzielt werden: die klare Reaktionslösung enthält nach ca. sieben Stunden als spektroskopisch feststellbare Substanz nur 49. Im Zuge der säulenchromatographischen Reinigung, die mit sehr großen Verlusten verbunden ist, entstand allerdings 65, sein Gesamtanteil an der isolierten Ausbeute beträgt aber nur 10%.



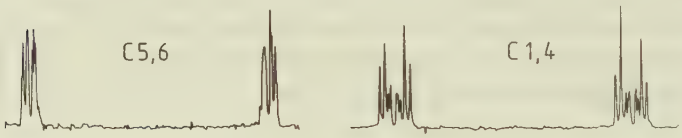
Schema 4: Darstellung und Photochemie von 63 nach ALTMAN [91]

Im Gegensatz zu den Aussagen der beiden oben zitierten Autoren konnte 49 als kristalline Substanz erhalten werden. Die ^{13}C-NMR-Daten dieser Substanz sind noch nicht publiziert, sie wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen und sind nachfolgend aufgelistet:

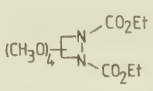


49

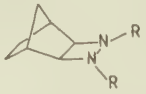
δ= 53.44 ppm (q; $^{1}J(C,H)$=145 Hz;-OCH_3)
δ= 67.25 ppm (dm; $^{1}J(C,H)$=174 Hz; ^{3}J=15 Hz;C1,4)
δ=143.35 ppm (dm; $^{1}J(C,H)$=177Hz; C5,6)
δ=160.14 ppm (CO)



Das ^{1}H-^{13}C-gekoppelte Spektrum (oben: Ausschnitte von C1,4 u. C5,6) zeigt deutlich höhere Ordnung; es ist ohne Simulation nicht möglich, alle ^{2}J- und ^{3}J-Kopplungen zu ermitteln. Die bei 30 °C aufgenommenen Spektren zeigen keinerlei Austauschverbreiterungseffekte, was darauf hinweist, daß N-Inversionen und N-CO-Rotationen bei dieser Temperatur so schnell sind, daß nur mehr "austauschgemittelte" Spektren erhältlich sind. Dies



13a



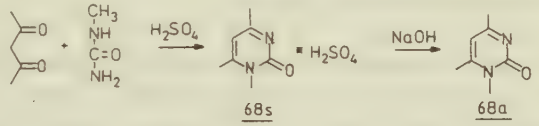
18a

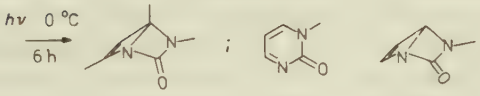
R=-CH_3,-COR'
R'=-Ph,-OCH_3

steht im Einklang mit Literaturbefunden der Verbindungen 13a und 18a [115a, 272], bei denen die genannten Prozesse erst bei Temperaturen um -80 bis -100 °C beobachtet werden können.

1.4 Darstellung und Spektroskopie des Photopyrimidons 53

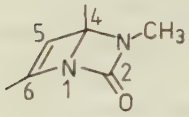
Da auch das Photopyrimidon 53 [97] als geeigneter Kandidat für die Sequenz Bicyclus-Tricyclus-Monocyclus (=Heteroepin, s. Problemstellung) erschien, wurde geprüft, ob der Syntheseweg (Schema 5) im präparativen Maßstab durchführbar ist. Die Reaktionsschritte zu 68 verlaufen in hohen Ausbeuten [79], V2
die Photolyse ist im Fünfgrammaßstab durchführbar. Überraschenderweise läßt sich 53 destillativ reirigen, so daß auf Säulenchromatographie verzichtet werden kornte.





Schema 5: Synthese des Photopyrimidons 53 nach Nishio [97]

Da auch von dieser Substanz keine ^{13}C-Daten publiziert sind, wurden entsprechende Messungen durchgeführt; die chemische Verschiebung von C5 zeigt, daß die Cyclobutendoppelbindung eindeutig "enaminischen" Charakter hat.



53

δ = 15.71 ppm (q; ^1J(C,H)=128 Hz; CH_3 an C6)
δ = 16.09 ppm (q; ^1J(C,H)=129 Hz; CH_3 an C4)
δ = 28.06 ppm (q; ^1J(C,H)=139 Hz; N-CH_3)
δ = 76.74 ppm (s; C4)
δ =120.14 ppm (d; ^1J(C,H)=184 Hz; C5)
δ =158.65 ppm (C6)
δ =159.99 ppm (C2)

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch selektive Entkopplungen.

Das Pyrimidon 68b läßt sich ebenfalls problemlos herstellen [75], seine Cyclisierung gelang auch bei sehr langen Bestrahlungszeiten unter verschiedenen Bedingungen nicht. V38

2. THERMOLYSE DER BICYCLISCHEN DIAZETIDINE 49,92,53 UND DES MONOCYCLISCHEN BISCARBAMATS 63

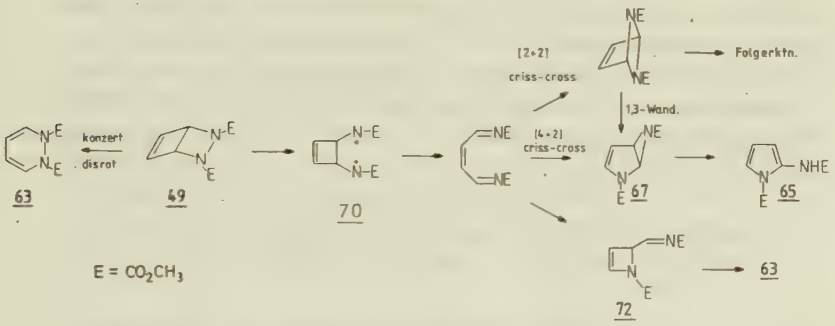
2.1 Thermolyse des Diazetidins 49; Strukturaufklärung und spektroskopische Eigenschaften von 84

ALTMAN's Aussagen bezüglich der Photoreaktivität des Dihydropyridazins 63 (s. Schema 4) erschienen insofern ungenau, als die Photokonversion von 63 nach 65 bei tiefen Temperaturen offenbar nicht stattfindet. Daher lag es nahe, die photochemischen und thermischen Interkonversionen von 63 und seines Valenzisomeren 49 genauer zu untersuchen. Dazu kommt noch, daß 49 ein Diazetidinderivat ist, eine Substanzklasse, über deren thermisches Verhalten in der Literatur wenig dokumentiert ist. Es erschien nicht unwahrscheinlich, daß die labile N-N-Bindung die Thermochemie bestimmt.

49 lagert bei 110 °C in Toluol innerhalb von 5 Stunden quantitativ in eine einheitliche Substanz um, deren ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 5) aber ganz deutlich zeigt, daß es sich weder um 63 noch um 65 handeln kann. Dieser Befund ist überraschend, weil einmal eine Rückisomerisierung photochemisch erzeugter Hetero[2.2.0]bicyclen häufig auftritt (s. Tab. 1), und weil dieser Bicyclus offenbar ein "3-donorsubstituiertes Cyclobuten" darstellt, das nach dem Modell von CARPENTER [142] besonders schnell eine disrotatorische Ringöffnung eingehen sollte. Dieses Modell erklärt die Geschwindigkeit einfacher pericyclischer Reaktionen in Abhängigkeit von der Substitution mit donor-, akzeptor- oder konjugationsfähigen Gruppen. Es V3

deutet viele Umlagerungen unter Beteiligung von Heteroatomen befriedigend,so zum Beispiel die geringe Aktivierungsenergie der Isomerisierung von Norbornadien-7-olat zum entsprechenden Tropilidenderivat [116]. Auch gegenläufige Substituenteneffekte auf konrotatorische und disrotatorische Prozesse werden von diesem Modell gut reproduziert [142-144].

Schema 6 zeigt denkbare Mechanismen der "Ringisomerisierung" von 49, also solche ohne Beteiligung der Esterfunktionen.



Schema 6: Interkonversionen von $C_4H_4N_2E_2$ unter "Ringisomerisierung"

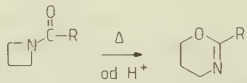
Diskutiert werden muß bei den Isomerisierungsmechanismen auch die Möglichkeit, daß im ersten Schritt die labile N-N-Bindung bricht, zumal bei Estersubstitution ein relativ stabiles Diradikal 70 entstehen würde. Dagegen spricht, daß beim Bruch der zentralen Vierringbindung mehr Spannungsenergie frei wird. Leider wird über die Stärke von N-N-Bindungen wenig berichtet, die Werte der Tabelle 3 lassen keinen eindeutigen Trend erkennen.
Cyclische Carbamate zeigen oft thermische Umlagerungen, die unter Beteiligung der Esterfunktionen ablaufen und zu inter-

H_2N-NH_2	:	70.8	2 kcal/mol
CH_3NH-NH_2	:	64.8	"
$(CH_3)_2N-NH_2$	:	62.7	"
$PhNH-NH_2$	:	51.1	"
PhNH-NHPh	:	34	"
F_2N-NF_2	:	21	"

Tabelle 3: Bindungsstärken der N-N-Bindung in Hydrazinen [121,321)]

essanten Heterocyclen führen. Lange bekannt sind die Ringerweiterungen von Aziridin-N-Estern [117,118,123)] und anderen Carbonylaziridinen [119)] (Gl. 24). Auch Azetidinderivate gehen ähnliche Umlagerungen ein [120)] (Gl. 25). Beide Reaktionen sind formal als Heterovinyl-heterocyclopropan- bzw. -butanumlagerungen anzusprechen, der genaue Mechanismus ist in den meisten Fällen aber unbekannt.

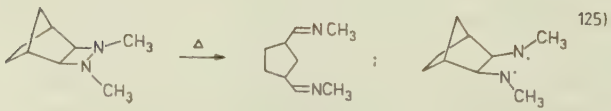
(24)



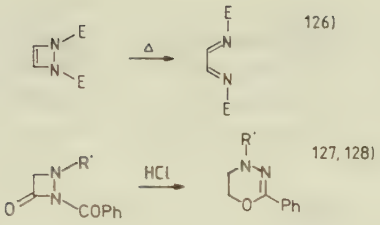
(25)

Die Literatur über monocyclische Diazetidine und ihre Reaktionen ist überschaubar und in der letzten Zeit mehrfach zusammengefaßt worden [122,17,222)]. Das Schema 7 zeigt typische Diazetidinreaktionen.

73 74

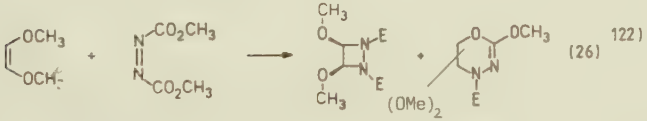


75 76 77

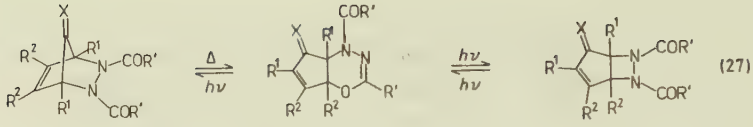


Schema 7: Umlagerungen von Diazetidinen

Man sieht, daß die eingeschlagenen Reaktionswege vielfältig und bisweilen unerwartet sind. Es erscheint schwieriger als in der carbocyclischen Reihe, Voraussagen zu treffen und Trends abzuleiten. Die Bildung des Isocyanats 74 [124] oder des Bisimins 76 [125] erscheint überraschend, noch dazu, weil in beiden Fällen andere Wege plausibler anmuten. So wird man bei 73 Fragmentierung im Sinne der eingezeichneten Linien erwarten, bei 75 konzertierte Cycloreversionen zu Norbornadien und Dimethyldiimid oder Cyclopentadien und N,N-Dimethyldiazetidin. Für das gefundene Imin 76 wird ein zweistufiger Mechanismus via Diradikal 77 vorgeschlagen [125]. Einen Hinweis auf die Struktur des Thermolyseprodukts geben auch die Cycloadditionsreaktion von Azoestern mit Ethylenderivaten (Gl. 26) [122,77] sowie die Untersuchungen von CARPINO [76] und MACKAY [129-131]



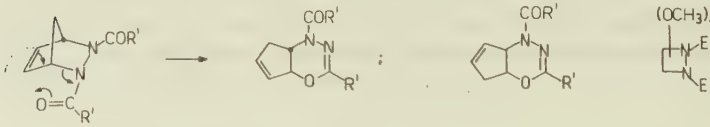
über die Isomerisierung verschiedener Diels-Alder-Addukte von Azoestern. Letzterer fand 1969 die in Gleichung (27) gezeigte thermische Umlagerung [129] und bewies die Struktur des bicyclischen Oxadiazins 79 spektroskopisch, durch chemischen Abbau und durch unabhängige Synthese des Dihydroderivats.



78 79 80 (27)

a: R^1, R^2=H, X=H_2 ; R'= OCH_3, Ph
b: R^1=CH_3, R^2=Ph, X=O ; R'= OCH_3, Ph

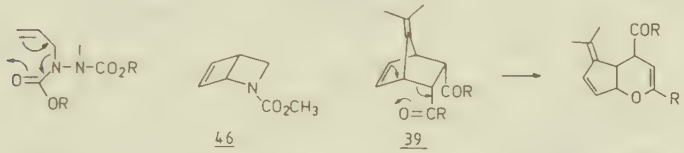
Derivate mit X=O ließen sich zum bicyclischen Diazetidin 80 photoisomerisieren [130], welches sich seinerseits wiederum unter bestimmten Bedingungen zu 79 "rückphotolysieren" ließ. Eine thermische Reaktion des Diazetidins 80 zu 79 konnte nicht beobachtet werden. MACKAY formulierte die gefundene Reaktion als konzertierte [3,3]-sigmatrope Verschiebung [131], nur für hochsubstituierte Vertreter wird auch ein Mechanismus über dipolare Zwischenstufen erwogen. Das beste Argument für den konzertierten Ablauf ist das ausschließliche Auftreten von 79a als Umlagerungsprodukt, ein Isomeres 81 wird niemals gefunden (s. unten) [131]. Auch eine Beobachtung von E. KOERNER



78a 79a 81 13a

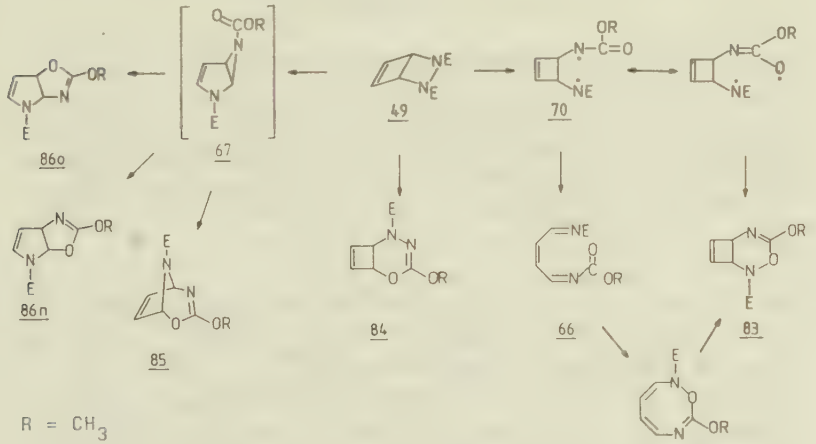
v. GUSTORF [132] stützt diesen Mechanismus: bei der Synthese von 13a aus substituierten Ethylenen (OCH_3) wird zwar auch ein Oxadiazinderivat gefunden, dessen Bildung kann aber nur durch eine formale [4+2]-Cycloaddition erklärt werden (Azoester als 4π-Komponente; evtl. Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf), da reines Diazetidin 13a beim Erhitzen kein Oxadiazin liefert. Dadurch kann dessen Bildung

aus diradikalischen Spezies, die aus einem N-N-Bindungsbruch entstehen, ausgeschlossen werden.
Mackay's Reaktion ist also auf das unten gezeigte Strukturelement angewiesen, welches auch im Bicyclus 49 vorhanden ist.



46 39

Das Monocarbamat 46 geht diese Reaktion ebenfalls nicht ein [141,87], es reagiert beim Erhitzen unter Ringöffnung.
Beim Carbocyclus 39 wird eine ähnliche sigmatrope Umlagerung zu einem Oxinderivat gefunden [319].
Schema 8 zeigt denkbare Umlagerungen von 49 unter Beteiligung der Estercarbonylgruppe, wobei auch das Diradikal 70 und der [3.1.0]Bicyclus 67 nochmals berücksichtigt sind.



R = CH_3

Schema 8: Interkonversionen von $C_4H_4N_2E_2$ unter Einbeziehung der Estercarbonylgruppe

Mit den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten (bes. den chemischen Verschiebungen) auf Anhieb vereinbar erscheinen die Strukturen 86n, 86o und 85 sowie die Cyclobutenderivate 83 und 84. Die Abbildung 5 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Thermolyseprodukts; die Kopplungskonstanten wurden einer gedehnten Aufnahme entnommen, die Zuordnung wird für 84 getroffen.

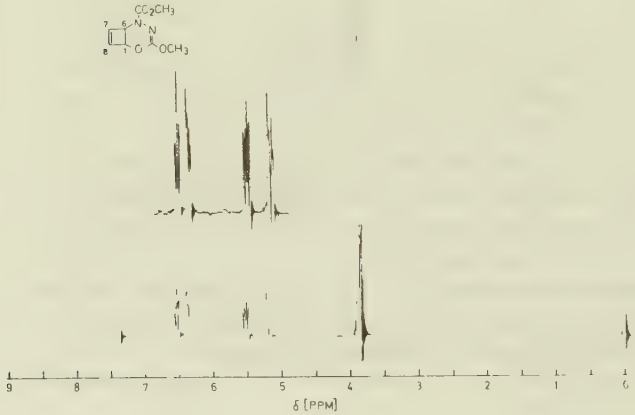
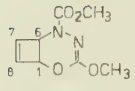


Abbildung 5: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 84 ($CDCl_3$)

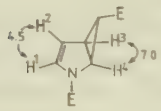


84

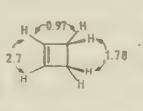
δ = 3.85,3.87 ppm (2s; je 3H; OCH_3)
δ = 5.18 ppm (dd; $J_{1,6}$ = 4.5 Hz; $J_{6,7}$ = 1.5 Hz;H6)
δ = 5.52 ppm (dd; $J_{6,7}$ = 2.5 Hz; H1)
δ = 6.35 ppm (dd; $J_{7,8}$ = 2.5 Hz; H7)
δ = 6.55 ppm (dd; $J_{1,8}$ =2.5 Hz; H8)

Für die Zuordnung spricht auch, daß an demjenigen Brückenkopfwasserstoffatom die größere Kopplung auftritt, an dem das elektronegativere Heteroatom hängt [281].
Dieses NMR-Spektrum kann aber alternative Strukturen wie 83, 85 oder 86 (n u. o) nicht strikt ausschließen. Ein Argument gegen diese Pyrrolstrukturen sind die Kopplungen H8-H7 sowie

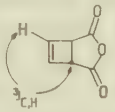
H1-H6, deren Werte für Fünfringe zu klein sind, wie das partiell ungesättigte Pyrrolderivat 87 zeigt [134]: $J_{1,2}$=4.5 Hz, $J_{3,4}$=7.0 Hz.



87



88



89

Mit einer Cyclobutenstruktur sind die Kopplungen in 84 gut zu vereinbaren (siehe 88 [133]); auch die im folgenden beschriebenen ^{13}C-NMR-Untersuchungen sprechen für diese Struktureinheit.

δ= 53.71 ppm (q; ^{1}J= 147 Hz; OCH_3)
δ= 55.45 ppm (^{1}J(C,H)= 160 Hz; ^{2}J=4Hz; ^{3}J=14.5 Hz; C6)
δ= 55.51 ppm (^{1}J=148 Hz; OCH_3)
δ= 79.21 ppm (^{1}J=168 Hz; ^{2}J=4.5 Hz; ^{3}J=16 Hz; C1)
δ=138.61 ppm (^{1}J= 179 Hz; ^{2}J= 2.5 Hz; ^{3}J=7.5 Hz; C7)
δ=141.58 ppm (^{1}J=178 Hz; ^{2}J=2.5 Hz; ^{3}J=7.5 Hz; C8)
δ=150.74 ppm (C3)
δ=154.17 ppm (C=O)

Die Zuordnung der Kohlenstoffe erfolgte durch selektive Entkopplung aller vier Ringprotonenfrequenzen. Abbildung 6 zeigt gedehnte Auschnitte des ^{1}H-^{13}C-gekoppelten Spektrums, in dem deutlich die große ^{3}J-Kopplung von C1 sichtbar ist (s. auch Abbildung von 49 auf S.26!)

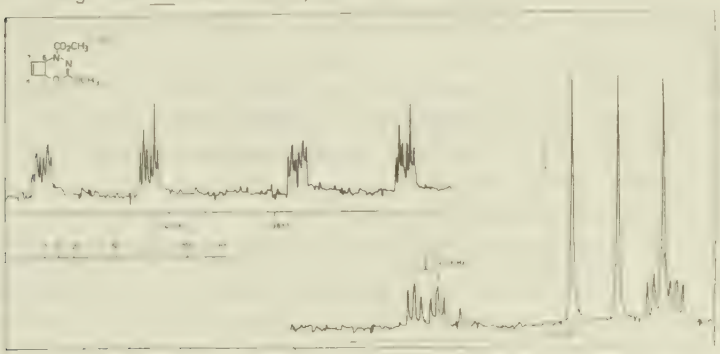
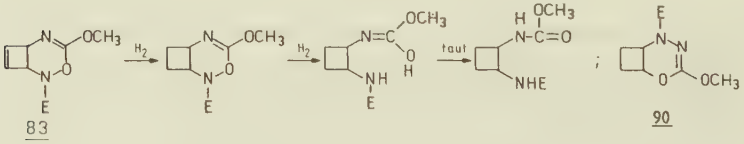


Abb. 6 : Teilspektren von 84

Diese ist ein deutliches Indiz für die Cyclobuteneinheit, denn in dieser stehen für C1 und C6 zwei ^{3}J-Kopplungswege mit Diederwinkeln von 180° zur Verfügung, was zu solch hohen Werten führt (Cyclobuten: 13.2 Hz [133]). Auch der Bicyclus 89 (s.S.35) zeigt eine solche Kopplung von 12.3 Hz [135].
Auch aus dem Massenspektrum kann man Indizien für die vorgeschlagene Struktur 84 gewinnen: das Auftreten des Fragments der Masse 52 (Cyclobutadien) und des Signals M^{+}-26 (Acetylenabspaltung) spricht für den Cyclobutenring (MS : siehe experimenteller Teil).

2.1.2 Chemische Nachweise für die Struktur von 84

Um die Struktur des Thermolyseprodukts weiter abzusichern, wurde dieses einer katalytischen Hydrierung unterworfen. Diese Reaktion kann Aufschluß darüber geben, ob das Isomere 83 (mit N-O-Bindung) oder 84 vorliegt: von N-O-Bindungen ist bekannt, daß sie leicht "aufhydriert" werden können [137]. Man könnte für das hypothetische 83 folgende Reaktionssequenz erwarten:



83 90

Das symmetrische Hydrierungsprodukt wäre spektroskopisch leicht identifizierbar.
Die Hydrierung verlief unter Aufnahme eines einzigen Moläquivalents Wasserstoff und schon das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 7) V4 wies darauf hin,daß es sich nur um eine unsymmetrische Spezies , vermutlich 90 handelt.
^{13}C-NMR-Untersuchungen belegen die Struktur von 90 als hydriertes 84, insonderheit wird die beim Protonenspektrum von 90

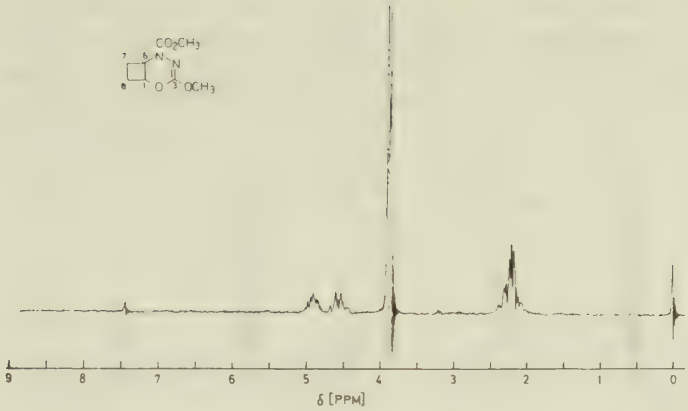
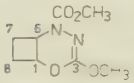


Abbildung 7: 80 MHZ ^{1}H-NMR-Spektrum von 90 ($CDCL_3$)



δ=2.0-2.4 ppm (m;4 Methylenprotonen)
δ=3.85,3.90 ppm (2s; 6H; OCH_3)
δ=4.4-4.6 ppm (m; Methinproton am Stickstoff)
δ=4.7-4.9 ppm (m; Methinproton am Sauerstoff)

getroffene Zuordnung des tieffeldrigsten Multipletts zum sauerstoffbenachbarten Proton belegt. Im folgenden sind die den ^{13}C-NMR-Spektren entnommenen Daten aufgelistet.

δ= 24.90 ppm (bt; ^{1}J= 142 Hz; C7 oder C8)
δ= 25.53 ppm (bt; ^{1}J= 138 Hz; C7 oder C8)
δ= 45.94 ppm (bd; ^{1}J=156 Hz; C6)
δ= 53.01 ppm (q;^{1}J=148 Hz; OCH_3)
δ= 55.01 ppm (q;^{1}J=148 Hz; OCH_3)
δ= 74.19 ppm (d;^{1}J=166 Hz;C1)
δ=148.25 ppm (C=N ?)
δ=153.35 ppm (C=O)

Die Abbildung 8 zeigt ^{13}C-NMR-Spektren von 90 bei selektiver Entkopplung der Protonenfrequenzen 4.50 und 4.85 ppm. Beim ersten Experiment wird das Signal bei 45.94 ppm zum scharfen

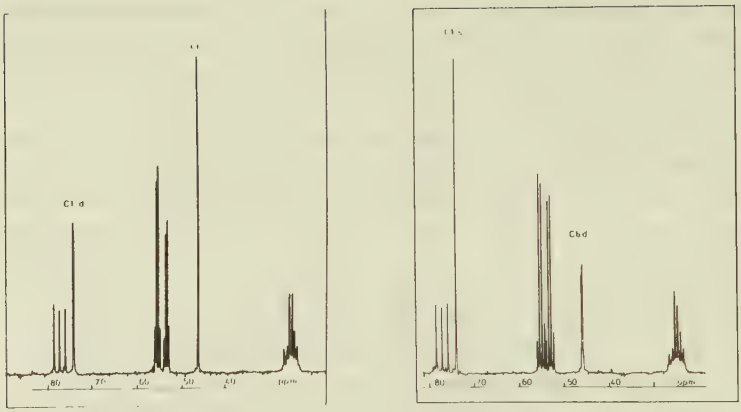
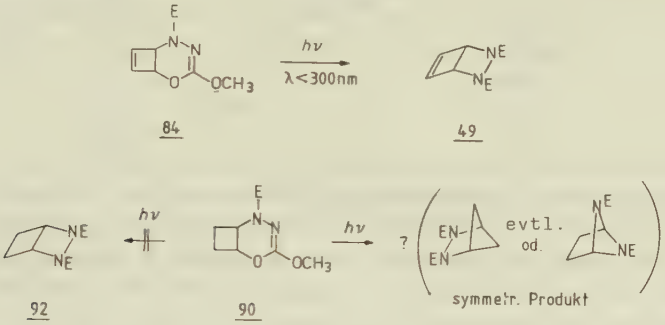


Abb. 8: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 90: Teilspektren selektiver Entkopplungen; links: Einstrahlung bei δ=4.5 ppm, rechts: Einstrahlung bei δ=4.85ppm

Singulett, während das 74.19 ppm-Signal noch Dublettstruktur zeigt, bei der anderen Einstrahlung wird das Tieffeldsignal entkoppelt.
Die ^{1}J(C,H)-Kopplungskonstanten der Brückenkopfatome in 90 sind den entsprechenden Werten in 84 recht ähnlich. Auch das Massenspektrum beweist die Verwandtschaft zu 84: es findet sich ein intensives Signal m/e=172, welches die Abspaltung des Ethylenfragments (bei 84: Acetylen) belegt (s. exp. Teil).

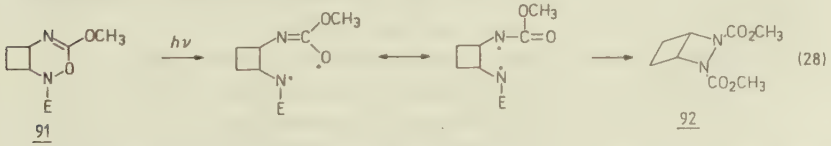
Als letzter, indirekter Strukturbeweis für 84 und gegen 83 sei das photochemische Verhalten der beiden Oxadiazine 84 und 90 erläutert. Belichtet man 84 (λ<300 nm), so bildet sich neben wenig polymerem Material ausschließlich 49 zurück; eine ähnliche Photoreaktion fand auch MACKAY [130] bei seinen Oxadiazinen, allerdings nur bei hochsubstituierten Vertretern wie 79b. V5
Aus 90 entsteht bei Belichtung eine noch unidentifizierte V6

Substanz, die mit Sicherheit mit 92, dem hydrierten 49, nicht identisch ist (92 wird in dieser Arbeit spektroskopisch charakterisiert, s. Abschn. 2.3.1). Da 92 bei dieser Wellenlänge keine Photoreaktion eingeht, kann es sich auch nicht um ein Folgeprodukt handeln.



Schema 9: Photochemie der Oxadiazine 84 und 90

Diese Befunde, besonders die nicht erfolgte Photoisomerisierung von 90 nach 92, sprechen für die in 84 und 90 postulierte Oxadiazingeometrie (keine N-O-Bindung). Läge nämlich 91 vor (hydriertes 83), so könnte man bei Belichtung wohl die Bildung von 92 erwarten, da Moleküle mit N-O-Bindung als ersten Schritt einer Photoreaktion häufig homolytischen Bruch dieser Bindung erleiden [138,163]; die Reaktion ist in Gleichung (28) formuliert.

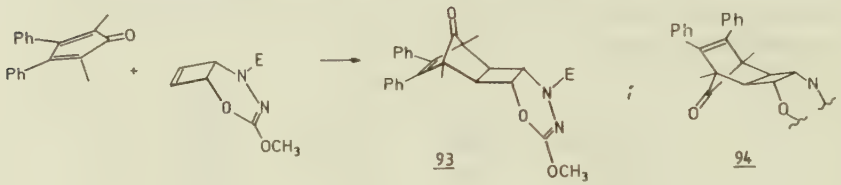


(28)

Der Bicyclus 84 reagiert mit Diazomethan zu einem Gemisch zweier Addukte; Trennungsversuche blieben erfolglos. V39

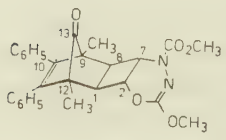
Mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon reagiert V 7

84 zu einem einheitlichen Cycloaddukt, dem die Struktur 93 zugeordnet wird. Andere denkbare Isomere, wie zum Beispiel 94, entstehen nicht, wie auch WARRENER in ähnlichen Beispielen gefunden hat [139,22].



Die Strukturzuordnung, besonders die Exoständigkeit des Vierrings bezüglich des Norbornenteils, stützt sich auf folgendes Argument: besitzt das Norbornanonfragment endoständige Wasserstoffe, so zeigt das 7-Carbonylkohlenstoffatom zu diesen eine $^{3}J(C,H)$-Kopplung von 7-8 Hz [139], die auch noch bei selektiver Entkopplung der Brückenkopfmethylgruppen als reduzierte Kopplung sichtbar ist [139]. Diese Situation wird auch hier gefunden: das Carbonylsignal ist unter den genannten Bedingungen kein Singulett,es besitzt noch Triplettfeinstruktur, die auch dem "Listing" des Spektrums zu entnehmen ist. Diese Aussage kann getroffen werden, da das Auflösungsvermögen des benutzten NMR-Spektrometers unter solchen Doppelresonanzbedingungen gut bekannt ist.

Die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten von 93 werden nachfolgend aufgelistet.



δ= 7.63,7.82 ppm(^{1}J=128Hz;Brückenkopf-CH_3)
δ=44.83 ppm (^{1}J=154Hz;C7)
δ=48.02 ppm,49.09 ppm (^{1}J=154Hz, C1 u. C8)
δ=53.14,55.36 ppm (^{1}J=148 Hz; OCH_3)
δ=54.47 ppm (s;C9 u. C12)
δ=71.83 ppm (^{1}J=162 Hz; C2)
δ=127.32,127.51,127.66,127.95,128.27,128.88 ppm (aromatische Kohlenstoffe)
δ=133.47,133.52 ppm (ipso-C)
δ=143.02,143.76 ppm (C10,C11)
δ=150.20 ppm (C=N),153.49 ppm(CO)
δ=206.79 ppm (CO)

Abbildung 8 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Cycloaddukts.

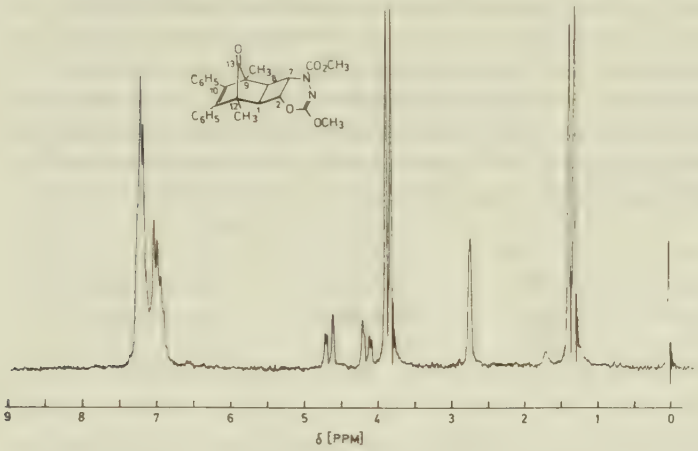


Abb. 8: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 93 ($CDCl_3$)

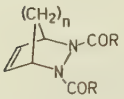
δ=1.30,1.35 ppm (2s; CH_3-Gruppen)
δ=2.70 ppm (bs; H1,8)
δ=3.82,3.87 ppm (2s; OCH_3)
δ=4.12 ppm (m;H7)
δ=4.65 ppm (m;H2)
δ=6.6-7.2 ppm (m;aromat. H)

V 40 Bestrahlungsversuche im Sinne einer auf Seite 24 erwähnten Photoaromatisierungsreaktion lieferten nicht das erwartete monocyclische Oxadiazin,sondern, neben Aromaten, nur polymeres Material.

2.1.3 Mechanistische Betrachtungen zur Umlagerung 49→ 84

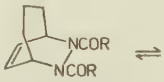
Wie bei den Beispielen von MACKAY [129-131,164-170] muß die thermische Umlagerung von 49 wohl als [3,3]-sigmatrope Reaktion angesprochen werden. Mechanistische Alternativen über das monocyclische Dihydropyridazin oder über ein 1,5-Diazahexa-

trienderivat 66 sind ausgeschlossen, weil die Thermolyse von 63 nicht zu 84 führt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Eine thermische Reaktion eines Bicyclo[2.2.0]hexansystems (Spannungsenergie: ca. 57 kcal/mol) unter Beibehaltung einer Cyclobuteneinheit ist sicher ungewöhnlich, da in dieser Substanzklasse meist ein Weg unter weitgehender Freisetzung der Ringspannung gesucht wird [8]. Das Verhalten von 49 würde aber zur Beobachtung MACKAY's passen, der bei Thermolysen von Deri-

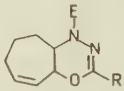


95a-d R=Ph
n=1,2,3,4

95u



95c



95ox

vaten von 95 feststellte, daß diese um so schneller ablaufen, je kleiner die Brücke und die Aktivierungsenergie für die Amidrotation ist [140,148]. Für die Brückengröße n=3 wurde bei 258 °C ein Gleichgewicht zwischen Carbamat und Oxadiazin postuliert, welches sich aber auch bei Erhitzen des reinen Oxadiazins einstellt. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß 95ox durch Cycloreversion mit anschließender inverser [4+2]-Cycloaddition (Azoester als 4-Komponente) gebildet wird. 95u lagert überhaupt nicht im erwarteten Sinn um. Die Gründe dafür sollen darin liegen, daß sich 95u in einer für diese Umlagerung ungünstigen "Pseudosesselkonformation" befindet und eine hohe Ringinversionsbarriere von ca. 15 kcal/mol [320] besitzt, die der eigentlichen Aktivierungsbarriere noch "vorgelagert" ist.

Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Geometrie der Biscarbamateinheit von der Ringgröße, erscheint es möglich, die Begründung der Umlagerungstendenzen zu präzisieren und die große Bereitschaft von 49 für diese Umlagerung zu erklären. Pyramidalität und Hybridisierung der Stickstoffatome dieses Strukturelements ändern sich vom Vierringderivat zum Diazepin

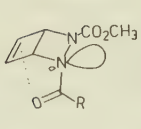
in charakteristischer Weise, wie aus der neueren Literatur [178,272] und Ergebnissen dieser Arbeit hervorgeht. Die Eindeutigkeit dieser Tatsache war zur Zeit von MACKAY's Publikation (1974) noch nicht so bewiesen wie heute.
Im Diazetidin sind die beiden Stickstoffatome, wie LANDIS [272] 1980 gezeigt hat, sehr deutlich pyramidal, was bei Hydrazinen, die mit elektronenziehenden, konjugationsfähigen Gruppen substituiert sind, keineswegs der Normalfall ist [26] (acyclische Biscarbamate werden als "biplanare Hydrazine" bezeichnet [26]). Fünfring- und Sechsringderivate verlieren in dieser Reihenfolge an "Pyramidalität" [178,284,285,272] (s. a. Kapitel 7), während in den entsprechenden Siebenringen die beiden Stickstoffatome eine völlig planare Geometrie besitzen (einsames Elektronenpaar mit reinem p-Charakter), wie in dieser Arbeit gezeigt wird (s. Kp. 7). Der Nachweis für diese Geometrien erwächst aus den Aktivierungsenergien der gehinderten N-CO-Rotation, die vom Vierring zum Siebenring zunehmen, wie die Tabellen und Untersuchungen in Kapitel 7 belegen.
Aus den Daten in Lit. [140] und eigenen Versuchen kann gefolgert werden, daß die fragliche Umlagerung bei Verbindungen vom Typ 49 (n=0; [2.2.0]Bicyclen) noch bereitwilliger abläuft als bei 95a. Zwar ist der $\Delta G^{\neq}$-Wert bei 49 in der gleichen Größenordnung wie bei 95a, jedoch muß berücksichtigt werden, daß die Alkoxysubstitution am Carbonylkohlenstoff die Geschwindigkeit dieser Reaktion verlangsamt, wie MACKAY zeigen konnte [148]. Bei vergleichbarer Substitution sollten also [2.2.0]Bicyclen schneller umlagern als 95a.

Tabelle 4: Umlagerungsgeschwindigkeiten cyclischer Biscarbamate

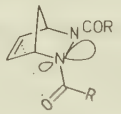
Verbindung	$T_{isom.}$ (°C)	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	Bemerkungen
49	110	26.6	diese Arbeit
95a	62	26.9	Lit. [140]
95b	62	33.9	"
95c	258	41.2(?)	wahrsch. keine
95d		45	sigmatr. Rkt. [140]

+): Geht man davon aus, daß die Gesamtreaktionszeit etwa 12 Halbwertszeiten ausmacht [7], so ergibt sich für 49 ein $\Delta G^{\neq}$ von 26.6 kcal/mol ($k_{383}=3.85\times10^{-4}$) bei 383K.

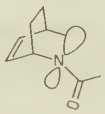
Das wichtige Argument bei der Diskussion der gefundenen relativen Geschwindigkeiten ist nun das Ausmaß der Pyramidalität der Stickstoffatome, welche zweierlei bewirken könnte: je mehr s-Charakter das Orbital des einsamen Elektronenpaares besitzt (pyramidaler Stickstoff), je "abgewinkelter" ist die Carbonylgruppe in der Biscarbamateinheit, um so näher kommen sich die beiden entscheidenden Zentren, nämlich der Carbonylsauerstoff und das olefinische Kohlenstoffatom, und um so größer ist in einer Hückelbetrachtung des Übergangszustandes der sigmatropen Reaktion das Resonanzintegral β zwischen diesen Atomen.
Der Widerspruch, daß der [2.2.2]Bicyclus 95b umlagert und das Tetrahydropyridazin 95u nicht, kann damit erklärt werden, daß der



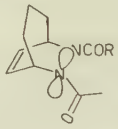
49



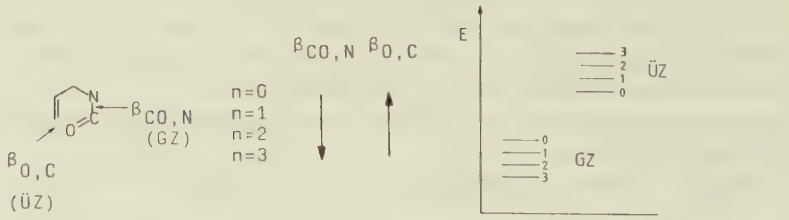
95a



95b



95c



wachsendes $\beta_{O,C}$ stabilisiert ÜZ für kleinere Ringe
wachsendes $\beta_{CO,N}$ (abnehmende N-Pyramidalität) stabilisiert GZ für größere Ringe

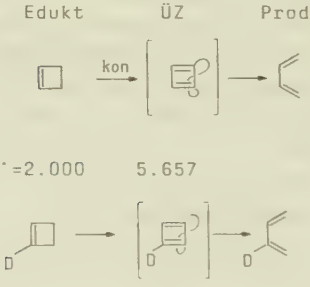
Schema 10: Stickstoffpyramidalität und Reaktionsgeschwindigkeit

erstere wesentlich verdrillter ist als der Monocyclus, was wieder für größere Nähe der Atome sorgt, zwischen denen die neue σ-Bindung geknüpft wird.
Eine weitere Überlegung auf Hückel-Basis bietet sich bezüglich der Grundzustände der betrachteten Biscarbamate an: je mehr p-Charakter das einsame Elektronenpaar am Stickstoff hat, desto besser ist die Überlappung mit der Carbonylgruppe ("Amidresonanz") und desto mehr ist der Grundzustand begünstigt.

Beide Überlegungen stehen im Einklang mit den gefundenen relativen Isomerisierungsgeschwindigkeiten, bei 49 kommt eventuell noch eine Grundzustandsdestabilisierung durch Spannung hinzu. Der deutliche Unterschied der Aktivierungsbarrieren von 95a und 95b (s. Tab. 4) ist plausibel. ANDERSON und LEHN [284,285] schrieben zwar 1968 den Fünfringbiscarbamaten relativ planare Hydrazinstickstoffe zu und beobachteten ^{1}H-NMR-spektroskopisch keinen N-Inversionsprozess, aber TAKEUCHI [178] konnte im Jahre 1975 diese Ansicht widerlegen: er glaubt, an einem Derivat von 95a (R=OC_2H_5) die doppelte N-Inversion ^{13}C-NMR-spektroskopisch zu beobachten. Dies würde bekräftigen, daß Fünfringbiscarbamate noch nennenswert pyramidale Stickstoffatome besitzen, zumindest, wenn es sich um Diazanorbornanderivate handelt.
Die hier untersuchte Thermochemie von 49 paßt zu MACKAY's Befunden über die Bicyclen 95a-d, 49 ist das noch ausstehende Abschlußelement dieser Reihe.

Man kann auch versuchen, die unerwartete thermische Reaktion von 49 qualitativ zu erklären, indem man abzuschätzen versucht, welche Aktivierungsenthalpie dieser Bicyclus für eine "normale" disrotatorische Ringöffnung benötigen würde. Für solche Betrachtungen bietet sich das "Carpenter-Modell" an, welches eine Relation zwischen der Geschwindigkeit pericyclischer [142,143] und auch biradikalischer [144] Reaktionen und der Substitution der Reaktanten herstellt. Es vergleicht die Differenz der durch Hückelrechnung gewonnenen π-Elektronenenergien eines Reaktanten und eines Modellübergangszustandes mit der gleichen Dif-

ferenz eines Referenzsystems. Als "Übergangszustand" figuriert jeweils der "π-isokonjugierte" [146] Kohlenwasserstoff mit Hückel- oder Moebiustopologie. Als Akzeptor- und Donorsubstituenten dienen leere oder volle p-Orbitale, die in die Hückelmatrix des Grund- und "Übergangszustandes" einbezogen werden. Als Beispiel sei die Ringöffnung von Cyclobutenen angeführt [142]: das Modell sagt für konrotatorische Ringöffnung bei 1-Substitution mit polaren Gruppen (Donoren oder Akzeptoren) ein Abfallen der Geschwindigkeit (E_A wächst), für den disrotatorischen Prozess (bei Bicyclo[2.2.0]hexenen) ein Ansteigen der Geschwindigkeit voraus. Unterschieden wird zwischen Konrotation und Disrotation, indem man als Übergangszustand ein Moebius- bzw. Hückel-Cyclobutadien annimmt.



$E_\pi^{Ref.}$ = 2.000 5.657 $\Delta E_\pi^{Ref.}$ = 3.657

E_π^S = 2.828 6.293 ΔE_π^S = 3.465

Donor in 1-Stellung: $\Delta\Delta E = \Delta E_\pi^{Ref} - \Delta E_\pi^S$ = 0.192

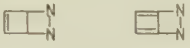
Donor in 3-Stellung: $\Delta\Delta E_\pi$ = -0.638

Schema 11: Carpenter-Betrachtung einer konrotatorischen Cyclobutenringöffnung mit Moebius-Übergangszustand [+)]

Bei dieser Betrachtungsweise bedeutet ein positives bzw. negatives Vorzeichen für $\Delta\Delta E_\pi$, daß die betrachtete Reaktion eine größere bzw. kleinere Aktivierungsenthalpie hat als die Referenzreaktion [142].

[+)] E_π wird, wie in Hückelrechnungen üblich, in absoluten β-Einheiten ausgedrückt.

Bei der Betrachtung von 49 dient 99 als Grund- und 100 als Übergangszustand, als Referenzreaktion eine disrotatorische



99 100

Cyclobutenringöffnung mit einem Cyclobutadien mit Hückeltopologie als Übergangszustand. Bei 100 liegt eine deutlich andere elektronische Situation vor als bei monosubstituierten Cyclobutadienen; es kommt ein zweites Donororbital hinzu, das sowohl mit dem ersten als auch mit einem Zentrum des Cyclobutadienrings konjugiert ist. Insgesamt sind in diesem Gebilde 8π-Elektronen cyclisch konjugiert angebracht, d. h. der Übergangszustand könnte wegen seiner potentiellen Antiaromatizität benachteiligt sein. Deren Ausmaß hängt von den eingehenden β- und α-Werten ab.
In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse einiger Hückelrechnungen in Abhängigkeit von verschiedenen β-Werten zusammengefaßt ($\beta_{1,4}$: Resonanzintegral zwischen den Brückenkopfatomen; $\alpha_N = \alpha + h_N \beta$: h_N in 100: 1.5 [145,146]).

ΔE_π^{Ref} (Hückel-CBD -Cyclobuten): 2.000β

	GZ E_π	ÜZ E_π	ΔE_π	$\Delta\Delta E_\pi$	$\beta_{N,N}$	$\beta_{C,N}$	$\beta_{1,4}$
Bsp.1	4.000	5.354	1.354	+0.646	0.6	0.8	1.0
Bsp.2	4.000	5.580	1.580	+0.420	0.9	0.8	1.0
Bsp.3	4.000	5.159	1.159	+0.841	0.6	0.8	0.9
Bsp.4	4.000	4.966	1.034	+0.966	0.6	0.8	0.8
Bsp.5	4.000	5.552	1.552	+0.448	0.8	0.8	0.6

$\Delta\Delta E_\pi = \Delta E_\pi^{Ref} - \Delta E_\pi^{n}$; n: Beispielnummer

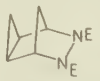
Trends: wachsendes $\beta_{N,N}$: $+\Delta\Delta E$ wird kleiner
schrumpfendes $\beta_{1,4}$: $+\Delta\Delta E$ wird größer

Tabelle 5

Für die Ringöffnung über den Modellübergangszustand 100 findet man durchweg positive $\Delta\Delta E_\pi$-Werte, sie bewegen sich von +0.420 bis 0.966 (absolute β-Einheiten).
CARPENTER versuchte, diese $\Delta\Delta E_\pi$-Werte zu parametrisieren, indem er eine Vielzahl von Ringöffnungen mono- und bicyclischer Cyclobutene mit bekannten Aktivierungsenthalpien seiner Modellbetrachtung unterwarf [143,144]. Als Referenz diente das Cyclobuten selbst ($\Delta H^{\neq}$=31.6 kcal/mol), für disrotatorische Prozesse das Bicyclo[2.2.0]hexen ($\Delta H^{\neq}$=32.2 kcal/mol) oder das Bicyclo[2.1.0]penten ($\Delta H^{\neq}$=26.2 kcal/mol), je nach Spannung oder Geometrie des betrachteten Moleküls. Die Korrelation $\Delta\Delta H^{\neq}/\Delta\Delta E_\pi$ (betrachtete Reaktion-Referenzreaktion) ergab für β Werte zwischen 20 und 23 kcal/mol, d.h. die Schwankungsbreite ist für solch ein simples Modell erstaunlich gering und die Größenordnung für β entspricht derjenigen, die man bei Korrelation von Hückelrechnungen mit chemischen oder physikalischen Größen erhält [147].
Setzt man für die in Tabelle 5 aufgelisteten $\Delta\Delta E_\pi$-Werte für β einen Werte von 20 kcal/mol ein, so ergibt sich, daß die Ringöffnung von 49 eine deutlich höhere Aktivierungsenthalpie benötigt wird als für das Referenzsystem Bicyclo[2.2.0]hexen.

Bsp. 1 : $\Delta\Delta E_\pi$ =+0.649 β $\Delta H^{\neq}$=45.12 kcal/mol
Bsp. 3 : $\Delta\Delta E_\pi$ =+0.966 β $\Delta H^{\neq}$=51.52 kcal/mol
Bsp. 5 : $\Delta\Delta E_\pi$ =+0.448 β $\Delta H^{\neq}$=41.16 kcal/mol

Nach diesem Modell werden für die Ringöffnung von 49 also ca. 10-20 kcal/mol mehr benötigt als für Bicyclo[2.2.0]hexen!



97

203

98a

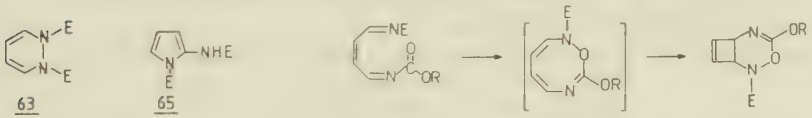
Bei manchen pericyclischen Reaktionen kann man eine am Elektronenfluß beteiligte Doppelbindung durch einen Dreiring ersetzen, z. B. bei der konzertiert verlaufenden Stickstoffeli-

minierung in der Azoverbindung 98a [78]. Dies scheint für die Umlagerung von Biscarbamaten zu Oxadiazinen nicht zuzutreffen, wie Thermolyseversuche an dem zu Vergleichszwecken synthetisierten 97 gezeigt haben, das auch unter drastischen Bedin- V8 gungen nicht die erwartete Reaktion eingeht. Auch die in dieser Arbeit dargestellten Hausane vom Typ 203 zeigen ein für Kleinringverbindungen "normales" Thermolyseverhalten (s. Kap. 6).

2.2 Thermisches Verhalten des Dihydropyridazins 63

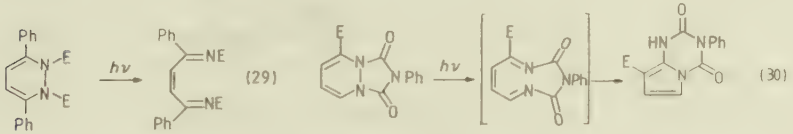
2.2.1 Literaturüberblick

Im Zusammenhang mit dem unerwarteten Thermolyseverhalten von 49 und den von ALTMAN's Publikation [91] abweichenden Befunden über die Photochemie von 63 sollte nun dessen Thermochemie untersucht werden. Erwartet wurde entweder die Bildung des



63 65 66 83

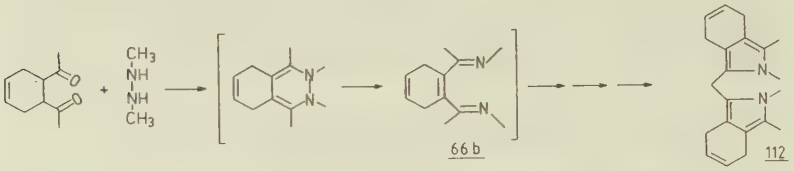
Pyrrols 65 (via 67), das photochemisch aus 63 offenbar nicht entsteht (s. Abschn. 1.3) oder ein Produkt 83, welches schon bei der Strukturbestimmung des Thermolyseprodukts von 49 diskutiert wurde (als Folgeprodukt von 66, s. Schema 8,S.33). 66 wäre hier das Resultat einer elektrocyclischen Ringöffnung von 63.
Bisher wurden in der Literatur vorwiegend Photoreaktionen von Dihydropyridazinen beschrieben [149,150] (Gleichung 29,30),



(29) (30)

obwohl doch auch eine thermische elektrocyclische Ringöff-

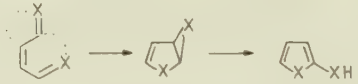
nung naheliegend ist und viele Reaktionen von Hetero-1,3,5-trienen bekannt sind [151]. Lediglich BALDWIN [162] erklärt die Bildung des Pyrrolomethans 112 mit dem intermediären Auftreten eines Diazahexatriens 66b (Gl. 31).



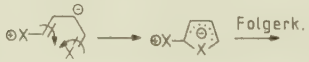
(31)

Für die häufig beobachtete Bildung von Fünfringen aus solchen Spezies sind mehrere Mechanismen denkbar [151,152]:

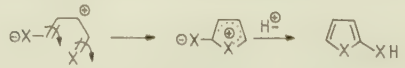
(a) eine nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubte, thermische $[\pi 4_a + \pi 2_a]$-"criss-cross"-Cycloaddition zum [3.1.0]-System mit nachfolgender Dreiringöffnung



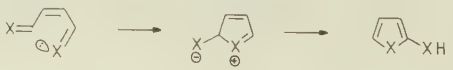
(b) eine disrotatorische Pentadienylanion-Cyclisierung



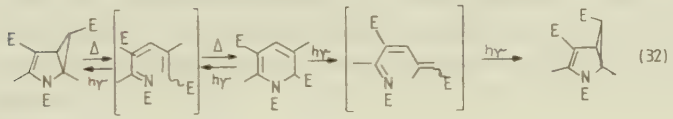
(c) eine konrotatorische Cyclisierung vom Pentadienylkation-Typ



(d) eine intramolekulare, nucleophile Addition



Die nach Mechanismus (a) im ersten Schritt gebildeten [3.1.0]-Systeme sind bei Anwesenheit von Ringheteroatomen häufig instabil oder thermolabil, was auch durch alternative Synthese solcher Spezies aus aromatischen Fünfringheterocyclen und Carbenen [134,153] oder durch Bestrahlung von Dihydropyrimidinderivaten [155] gezeigt werden konnte. Ferner ist bemerkenswert, daß alle nachgewiesenen [3.1.0]-Systeme photochemisch und nicht thermisch aus aus den (Hetero-)Hexatrienvorläufern entstehen [151]. Eine typische Interkonversionssequenz mit definierten thermischen und photochemischen Möglichkeiten wird in nachfolgender Gleichung gezeigt [156].



2.2.2 Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Thermolyseprodukts von 63

Die Thermolyse von 63 in siedendem Xylol lieferte quantitativ ein einziges Produkt, bei dem es sich, wie NMR-Untersu-

V9

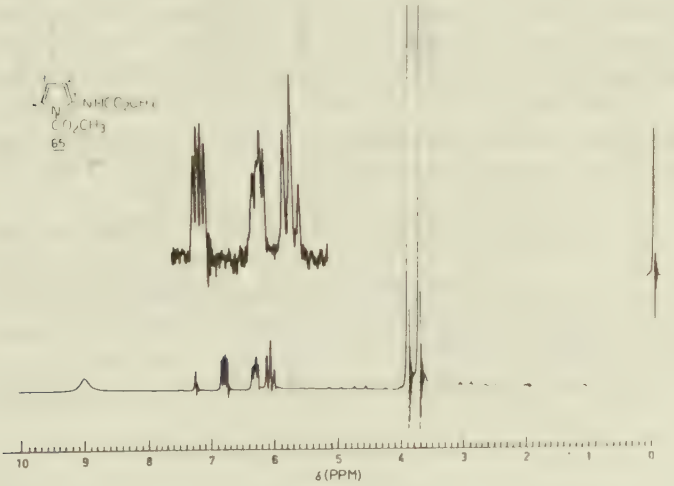
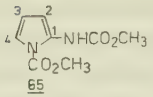


Abbildung 10: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 65 ($CDCl_3$)

Legende siehe nächste Seite

Legende zur Abbildung 10:



65

δ =3.80,3.95 ppm (2s;6H; OCH_3)
δ =6.20 ppm (t; $J_{2,3}=J_{3,4}=3.5$ Hz;H3)
δ =6.45 ppm (dd;$J_{2,3}=3.5, J_{2,4}=1.5$ Hz;H2)
δ =6.90 ppm (dd;$J_{2,4}=1.5$Hz,$J_{4,3}=3.5$ Hz; H4)
δ =9.10 ppm (Bande;NH)

chungen beweisen, nur um das Pyrrol 65 handeln kann. Obwohl die ^{1}H-NMR-Daten von 65 literaturbekannt sind (s.a. Abb. 10), erschien es wegen der Ungewöhnlichkeit dieser Umlagerung doch angebracht, die Zuordnung der Signale und das Vorliegen einer Pyrrolstruktur durch ^{13}C-NMR-Untersuchungen und Vergleich mit neueren Literaturdaten abzusichern. Abbildung 11 zeigt das ^{1}H-^{13}C-gekoppelte Spektrum dieser Substanz.

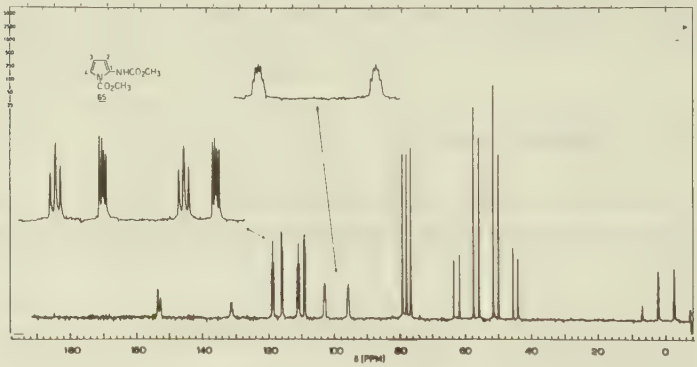
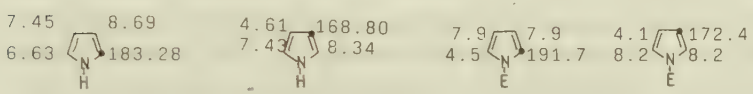


Abbildung 11: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 65 (^{1}H-gek.;$CDCl_3$; Teilspektren: 5-fache Dehnungen)

δ = 52.45,54.05 ppm (2q; ^1J=150 Hz;OCH_3)
δ = 98.27 ppm (dm;^1J=180 Hz; C2)
δ =111.33 ppm (ddd;^1J=173 Hz;^2J=7Hz;^2J = 4 Hz; C3)
δ =113.74 ppm (dt; ^1J=195 Hz;$^2J=^3J$=8 Hz; C4)
δ =130.26 ppm (s; C1)
δ =152.79,152.04 ppm (C=O)

Verschiebung und Aufspaltung (bs) erleichtern die Zuordnung des C1-Signals, die drei anderen Gerüstkohlenstoffe sind jedoch erst bei Berücksichtigung der ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten des unsubstituierten Pyrrols [157] und des Pyrrolesters (eigene Arbeit) eindeutig zuzuordnen. Das am meisten "enaminische"



^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten

Kohlenstoffatom 2 gibt sich durch seine relativ hochfeldrige Lage zu erkennen, C3 und C4 zeigen ähnliche ^{2}J- und ^{3}J-Kopplungen wie die obigen Referenzverbindungen (C3: 4Hz, 7Hz; C4: 8Hz, 8Hz). Ein weiteres Indiz ist die größere ^{1}J-Kopplungskonstante des am elektronegativen Stickstoff hängenden Kohlenstoffs.
Die Korrelation der Protonen- mit den Kohlenstoffverschiebungen wurde durch selektive Entkopplung bewiesen.

Es handelt sich bei dieser Umlagerung um eine rein thermische Pyrrolsynthese durch Ringverengung eines Pyridazins; die bei Kondensationsreaktionen unvermeidlichen sauren oder alkalischen Bedingungen können mit dieser Synthese vermieden werden. BALDWIN's Synthese (Gl. 31) läuft eventuell auch über ein Pyridazin, es kann aber nicht gefaßt werden. Zudem involviert diese Reaktion Additions- und Eliminationsschritte, ist also mechanistisch mit der vorliegenden Umlagerung von 63 nicht zu vergleichen. Die neuere Literatur über Pyrrole weist nichts ähnliches aus [192-194], es scheint ein neuer Zugang zu Pyrrolen gefunden worden zu sein,dessen allgemeine Verwendbarkeit noch geprüft werden muß.
Um einen Einblick in den Mechanismus dieser Umlagerung zu erhalten , wurde das 3,6-bisdeuterierte Dihydropyridazin 63d V10 hergestellt. Dessen Thermolyse ergab jedoch mindestens drei V11 Isotopomere (s. ^{13}C-NMR-Spektrum im exp. Teil). Dieser Befund

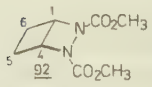
63d 67d 67e 103 67f 104

könnte dafür spechen,daß die Reaktion über den Bicyclus 67 verläuft (s. oben). Steht eine solche Spezies 67d über eine wegen der Deuterierung nicht mehr entartete Vinylcyclopropan-umlagerung mit einem gerüstgleichen Isotopomeren 67e im Gleichgewicht, und dieses wieder über eine 1,3-Wanderung mit einem [2.1.1]-Bicyclus 103, welcher zu 67f umlagern kann, so wäre die Verteilung des Deuteriums über andere Gerüstkohlenstoffe erklärt. Leider ist es unmöglich, zu ermitteln,um welche Isotopomeren es sich handelt (insgesamt 5 sind möglich), so daß dieses Experiment keine Klarheit bringt.
Aber auch die mechanistischen Wege (c) und (d) über das Zwitterion 104 dürfen noch nicht ausgeschlossen werden.

2.3.1 Thermolyse des 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dicarbonsäuredimethylesters 92

Die Hydrierung des Bicyclus 49 mit Diimin liefert 92 und ist literaturbekannt [91]. Es erwies sich aber als einfacher, diese Reaktion mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators durchzuführen; eine Aufhydrierung eines Vierrings findet nicht statt, ebensowenig eine Reduktion der Esterfunktionen.

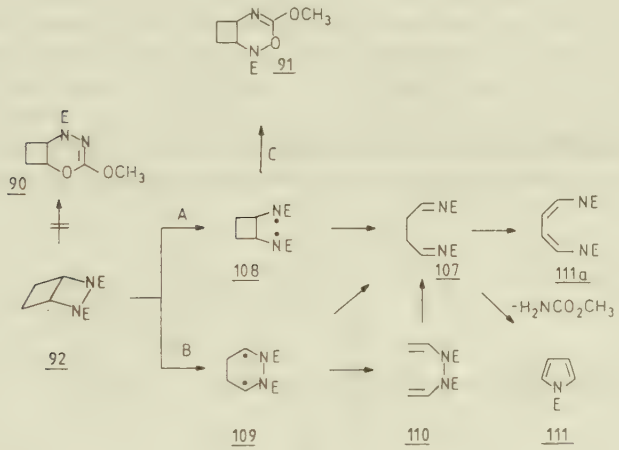
Nachfolgend sind die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindung aufgelistet.



92

δ = 27.27 ppm (^{1}J=140 Hz; C5,6)
δ = 53.25 ppm (^{1}J=148 Hz; OCH_3)
δ = 64.84 ppm (^{1}J=165 Hz;C1,4)
δ =159.70 ppm (C=O)

Wie bei anderen Diazetidinderivaten ist es auch bei diesem Vertreter nicht möglich, das Thermolyseverhalten sicher zu prognostizieren. Aus den Erfahrungen der Umlagerung von 49 nach 84 ist aber folgendes zu erwarten: das Hydrierungsprodukt von 84, 90, darf nicht durch thermische Umlagerung aus 92 entstehen, weil ein Oxadiazin mit der Atomverknüpfung von 90 und 84 nur aus einer [3,3]-sigmatropen Verschiebung in ungesättigten Biscarbamaten resultieren kann [129-131] (s. Abschn. 2.1.1); allenfalls kann ein Oxadiazin 91 entstehen (s. Schema 12), welches von 90 spektroskopisch unterscheidbar sein sollte.



Schema 12 : Isomerisierungswege von 92

Die Thermolyse wurde bei 135 °C im Bombenrohr in Deuterochloroform durchgeführt, nach 5.5 Stunden war das Edukt vollständig umgelagert. V13

Da die üblichen Chromatographiesorbentien bei Biscarbamaten, Iminen u. ä. häufig Umlagerungsreaktionen induzieren, wurde das Thermolysat sofort nach der Reaktion ohne Reinigungs-

operation spektroskopisch untersucht. Da die ^{13}C-NMR-Spektren bei normaler Aufnahmetemperatur von Austauschverbreiterungseffekten gekennzeichnet sind, wurden die abgebildeten Spektren bei 65 °C aufgenommen.

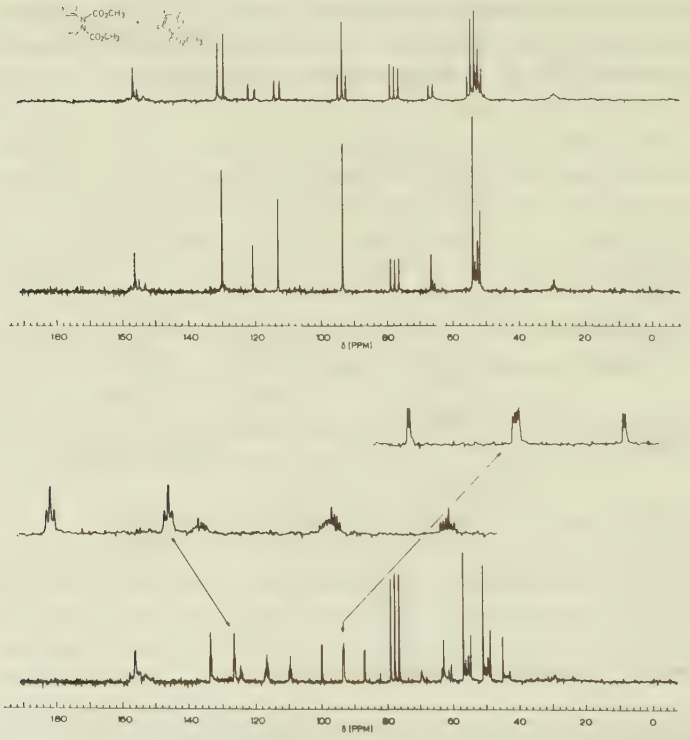
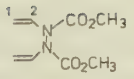


Abbildung 12: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 110 und 111 ($CDCl_3$)
oben : Off-Resonance- und breitbandentkoppeltes Spektrum
unten: ^{1}H-^{13}C-gekoppeltes Spektrum des Gemisches

Legende : siehe nächste Seite

110: δ=54.00 ppm (q; ^{1}J=145 Hz; OCH_3)
δ=92.90 ppm (ddd; ^{1}J=160 Hz; C1)
δ=129.30 ppm (dt; ^{1}J=180 Hz; C2)



111: δ=112.60 ppm (ddd;^{1}J=174 Hz; C2)
δ=120.40 ppm (ddd;^{1}J=194 Hz;C1)

Die Carbonyl- und Methoxyresonanzen sind nicht eindeutig zuzuordnen. Bei δ=64 ppm findet sich ein noch unidentifiziertes Signal.

Neben dem Divinylhydrazin ist eine weitere Substanz vorhanden, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und des typischen Aufspaltungsmusters als Pyrrolester 111 identifiziert wird: an diesem Molekül waren im Rahmen dieser Arbeit bereits im Zusammenhang mit der Thermolyse des Dihydropyridazins 63 ausführliche Messungen durchgeführt worden. Hinweise auf Spezies wie 111a,107,90 oder 91 finden sich nicht.

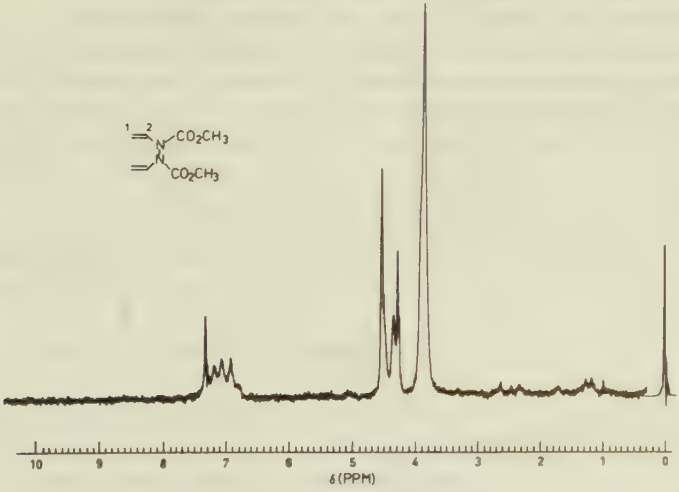
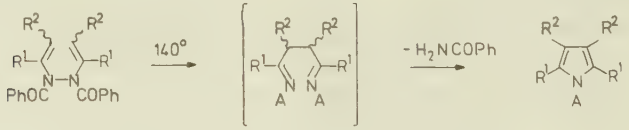


Abbildung 13: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 110 ($CDCl_3$)
δ =3.7-4.0 ppm (bs; OCH_3; austauschverbreitert)
δ =4.2-4.6 ppm (m; AB-Teil des ABX-Systems;2H;H1)
δ =6.8-7.3 ppm (m; H2;stark austauschverbr.)

Das Divinylhydrazin 110 läßt sich unter Verlusten chromatographisch vom Pyrrol abtrennen. Die für Vinylgruppen charakteristischen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 13) belegen die angenommene Struktur und sind, ebenso wie die Methoxysignale, stark austauschverbreitert. Auch dies spricht für die Hydrazinstruktur: estersubstituierte Hydrazine besitzen N-CO-Rotationsbarrieren von 12 bis 20 kcal/mol (s. Kap. 7).
Die Verbindung 110 ist sehr zersetzlich, schon nach einigen Tagen tritt Polymerisation ein.
Als wichtiger Befund geht der Auswertung der Spektren hervor, daß das Oxadiazin 90 kein Thermolyseprodukt von 92 ist. Dies stützt die bei der Umlagerung von 49 getroffenen Annahmen.

2.3.2 Mechanistische Betrachtungen zur Thermolyse von 92

Die spektroskopischen Befunde sprechen für eine Reaktionssequenz 92→[109]→110→[107]→111 (s. Schema 12).Die Wege A und C sind sicher auszuschließen. Das Bisacylimin 107 wird nicht beobachtet, muß aber im Licht der Literaturergebnisse als Zwischenprodukt postuliert werden. So fand J. E. BALDWIN bei Untersuchungen an Bisenhydrazinen [159], daß sie sowohl thermisch als auch säurekatalysiert zu Pyrrolen umlagern.



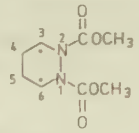
A = COPh

Y, X : NR od. O

Er schreibt über die Bindung X-Y (s. oben) solcher Gebilde, daß sie aufgrund von Repulsionen nichtbindender Elektronen und höherer Kernladungen (als im Kohlenstoff) leichter eine Bindungsverschiebung eingeht als eine C-C-Bindung [158].

In der Tat wird diese These von vielen Reaktionen gestützt, so durch die Benzidinumlagerung, die Fischer'sche Indolsynthese oder durch die Ringöffnung von Δ^4-Isoxazolinen zu Acylaziridinen [158].

Einen N-N-Bindungsbruch kann man bei der untersuchten Reaktion sowohl im ersten als auch im zweiten Schritt ausschließen, da das isolierte Divinylhydrazin 110 weder aus 108 noch aus 107 entstehen kann: eine Cope-Umlagerung von letzterer Spezies zu 110 ist unter dem thermochemischen Gesichtspunkt der labilen N-N-Bindung unwahrscheinlich. Interessant erscheint die Struktur des Diradikals 109, einer Spezies, die in der Literatur noch unerwähnt ist. Sicher ist der Molekülausschnitt



109

109a

C6-N1-N2-C3 nicht planar, die beiden einsamen Elektronenpaare des biplanaren Hydrazins werden versuchen, möglichst orthogonal zueinander zu stehen, dabei aber mit dem Radikalorbital (reines p-AO) in Konjugation stehen. Eine Halbsesselform wie in 109a erscheint plausibel.

Bisher konnten nur in wenigen Fällen Bisenhydrazine in Substanz gefaßt und charakterisiert werden [160,161], ein Divinylhydrazinderivat wurde noch nicht beschrieben.

2.4 Thermolyse des Photopyrimidons 53

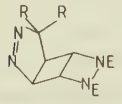
Das Photopyrimidon 53 geht beim Erhitzen auf 110 °C innerhalb von 3 Stunden quantitativ in seinen monocyclischen Vorläufer, das Pyrimidon, über. Man findet keine Hinweise auf die Abspaltung von Methylisocyanat oder Bildung eines Azacyclobutadiens bzw. seiner Folgeprodukte. Bei 100 °C beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung 4.3×10^{-4} mol/sec ($\Delta G^{\neq}$ = 27.7 kcal/mol). V14

3. CYCLOADDITIONEN AN 2,3-DIAZABICYCLO[2.2.0]HEX-5-EN-2,3-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER 49

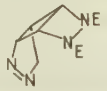
3.1 Darstellung und Eigenschaften tricyclischer Pyrazoline

3.1.1 Allgemeine Betrachtungen

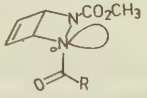
Der erste Schritt der in der Problemstellung beschriebenen Synthesesequenz zu monocyclischen Diazepinen ist der Aufbau tricyclischer Pyrazoline. Ein direkter Weg von 49 zu den angestrebten Hausanen, nämlich dessen Umsetzung mit Carbenen oder Carbenanalogen erwies sich nur in einem Fall als gangbar (s. Abschn. 3.3). Daher wurde der Weg über die Pyrazoline gewählt, die zudem eine interessante Photo- und Thermochemie sowie untersuchenswerte spektroskopische Eigenschaften versprachen. Der mittlere Vierring dieser Gebilde sollte, da kom-



30



30n



plizierende Kopplungen zu den beiden anderen Ringsystemen kaum anfallen, in seinen vierringspezifischen Eigenschaften, wie z.B. "cross-ring"-Kopplung (^{1}H-^{1}H, ^{13}C-^{1}H), gut untersuchbar sein.

Aus der Literatur ist bekannt, daß 1,3-dipolare Cycloadditionen an Cyclobutene nicht immer zu den erwarteten Produkten führen, Ringöffnungen und andere Umlagerungen werden häufig beobachet[46]. Wegen der Symmetrie von 49 fallen Probleme der Regiospezifität gar nicht erst an. Komplikationen mit exo- und endo-Stereoisomerengemischen wurden a priori ebenfalls nicht erwartet, da aufgrund der besonderen Hybridisierungsverhältnisse im Diazetidinring (s. Abschn. 2.1; Kap. 7) immer eine Estergruppe "unter dem Dach" des Bicyclus (s. Bild) angeordnet ist und so die Annäherung eines Reaktanten von dieser Seite sehr erschweren,

wenn nicht gar verhindern dürfte. Überlegungen, die die Klopman-Beziehung [181,185] berücksichtigen, legen nahe, daß polare Addenden der polaren Carbonylgruppe (oder auch der Methoxygruppe) aus dem Weg gehen werden. Die dipolare Cycloaddition wird also zu Gebilden der Geometrie von 30 führen.
Sollte wider Erwarten anderes geschehen, so dürfte die spektroskopische Unterscheidung der Isomeren 30 und 30n nicht schwer fallen: cisoid und transoid substituierte Cyclobutene zeigen deutlich andere Kopplungsverhältnisse und sind schon am Phänotyp der Spektren sofort identifizierbar [186,187,221,236,237]

Additionsversuche an nicht aktivierte Cyclobutene, die aber in 3- und 4-Stellung polare Gruppen tragen, führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. So regiert 36e überhaupt nicht mit Diazomethan [202,203], 36c bildet mit dem gleichen Dipol ein Addukt der nicht erwarteten Stereochemie 35 [203]. Mit Diazopropan entsteht ein Gemisch der exo- und endo-Pyrazoline[203,207,208] Cyclobuten selbst reagiert in 76 %iger Ausbeute mit Diazomethan [205].

36e

36c

35

Unterzieht man das Dipolarophil 49 einer Grenzorbitalbetrachtung [181] und schätzt die HOMO-LUMO-Wechselwirkungsenergie für Sustmán-Typ-1- und -Typ-3-Reaktionen ab, so gelangt man zu folgenden Ergebnissen:

1: Wechselwirkung HO(Dipol)-LU(49)

$HO(CH_2N_2)$	:-9.03 eV [181]	
LU(49,MNDO)	:-0.02 eV	ΔE^1= 9.01 eV
LU(49,MINDO/3)	:-0.98 eV	ΔE^1= 8.05 eV
$HO(Me_2CN_2)$	:-7.86 eV [176]	
LU(49,MNDO)	:-0.02 eV	ΔE^1= 7.84 eV
LU(49,MINDO/3)	:-0.98 eV	ΔE^1= 6.88 eV

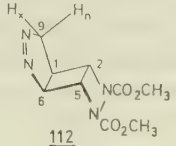
2: Wechselwirkung HO(49)-LU(Dipol)

π-HO(49)	: -10.15 eV (PE)	
LU(CH_2N_2,MNDO)[322]:	1.00 eV	ΔE^2= 11.15 eV
LU(Me_2CN_2,MNDO)[322]:	0.71 eV	ΔE^2= 10.86 eV

Die Daten für diese Betrachtungen (PE und Rechnungen) sind dem Kapitel 8 dieser Arbeit entnommen.

Die ΔE-Werte sprechen dafür, daß die Diazoalkanaddition eine HOMO-Dipol-kontrollierte Reaktion ist.

3.1.2 Addition von Diazomethan



112

Die Darstellung von Δ^1-Pyrazolinen durch Addition von Diazomethan an verschiedene Ethylene ist bereits seit 50 Jahren bekannt [188]. Im Fall von 49 als Dipol lassen sich trotz rechnerisch günstiger Verhältnisse nur mittelmäßige Ausbeuten von 50-70% isolieren. Das Addukt 112, zu benennen als 3,4,7,8-Tetraaza-exo-tricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester [180], ist ein farbloser, kristalliner Festkörper und wird bei Stehen an Luft und unter Lichteinfluß rasch gelb. Der Beweis, daß es sich um das Primärprodukt der Diazomethanaddition, nämlich um ein Δ^1-Pyrazolin (und nicht um ein bereits umgelagertes Gebilde) handelt, wird durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Untersuchungen geliefert. Das gesammelte Datenmaterial paßt zu den Literaturbefunden [189,172-175]. Auch das UV-Spektrum zeigt die typische Bande des Azochromophors mit dem kleinen Extinktionskoeffizienten.
Abbildung 14 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz.

V15

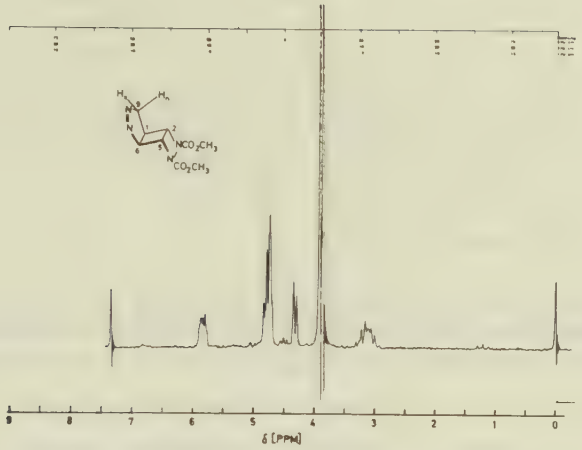


Abbildung 14: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 112 ($CDCl_3$)

δ = 3.0-3.25 ppm (m;H1)
δ = 3.80,3.85 ppm (2s;6H;OCH_3)
δ =4.30 ppm (bd;J=4Hz;H2)
δ =4.7-4.8 ppm (m;3H; H9x,H9n,H5)
δ =5.8 ppm (m;H6)

Die aufgrund der chemischen Umgebung plausiblen Zuordnungen von H1 und H6 werden durch Entkopplungsexperimente gesichert.Bei Einstrahlen einer 3.08 ppm (H1) entsprechenden Frequenz behielt das Signal für H6 interessanterweise noch Feinstruktur (dd), die durch homoallylische Kopplung zu H9x und einem weiteren Proton,dem transständigen Cyclobutanwasserstoff oder zu H2 ("cross-ring"-Kopplung), erklärt werden muß. Die Zuordnung von H2 und H5 erfolgte nach Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren. Abbildung 15 zeigt das ^{1}H-^{13}C-gekoppelte Spektrum von 112. Auch hier sind die Zuordnungen für die Positionen 2 und 5 nicht ohne weiteres zu treffen. Ein Kriterium dafür,daß es sich beim tieffeldrigeren Azetidinkohlenstoff (δ=68.11 gegenüber 66.16 ppm) um C2 handelt, liefert die Feinstruktur dieses Signals: es ist viel linienreicher als die 66.16 ppm-Gruppe, was auf weitere ^{3}J(C,H)-Kopplungsmöglichkeiten zu H9x und H9n zu-

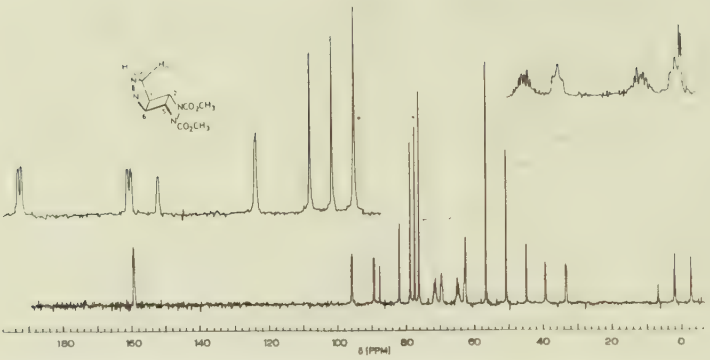
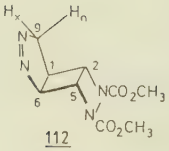


Abbildung 15: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 112 ($CDCl_3$; ^{1}H-gekoppelt; Teilspektren: 5-fache Dehnungen)



112

δ = 36.44 ppm (dd; $^1J(C,H)$=150 Hz; $^3J(?)$=5 Hz; C1)
δ =53.59,53.69 ppm (2s; ^1J=148 Hz; OCH_3)
δ = 66.16 ppm (^1J=170 Hz; C5)
δ = 68.11 ppm (^1J=170 Hz; C2)
δ = 81.79 ppm (^1J=142 Hz; C9)
δ = 92.35 ppm (^1J=162 Hz; C6)
δ =159.14 ppm (C=O)

rückzuführen ist, die C5 nicht zur Verfügung stehen. Eine Korrelation dieser Kohlenstoffatome mit den Wasserstoffatomen H2 und H5 liefert das Einstrahlen der (eindeutig zuzuordnenden) Protonenfrequenzen δ=3.08 ppm (H1) und 5.85 ppm (H5) und die Auswertung der reduzierten Kopplungen an C2 und C5. Dabei wird die bekannte Tatsache ausgenutzt, daß die reduzierte Kopplung eines Kohlenstoffatoms zu einem Wasserstoffatom um so kleiner ist, je geringer die Frequenzdifferenz Δν zwischen der Entkopplungsfrequenz und der Resonanzfrequenz des direkt gebundenen Protons ist [66]; für Δν=0 erscheint das Kohlenstoffsignal als Singulett. Entkopplung des 3.08 ppm-Protons führt beim (präsumptiven) C2 zu einer reduzierten Kopplung von 22 Hz gegen 29 Hz bei C5, Einstrahlen der 5.85 ppm-Frequenz führt zu den gleichen Werten, jedoch jeweils am anderen Kohlenstoffatom. Die Abbildung 16 zeigt zwei Ausschnitte aus den Entkopplungsexperimenten.

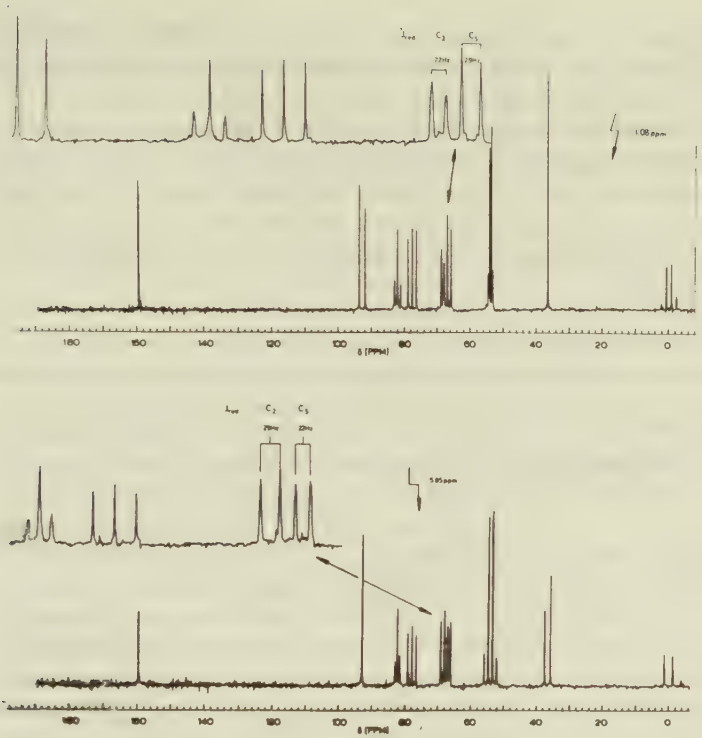


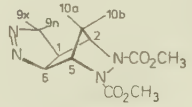
Abb. 16: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 112 unter selektiver Entkopplung von 3.08 (oben) und 5.85 ppm

Es ist also evident, daß die Protonenfrequenz für 3.08 ppm der Verschiebung des an C2 hängenden Protons "näher" sein muß als der für H5. Folglich muß im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 14) die Verschiebung 4.30 ppm dem Proton H2 zugeordnet werden; H5 und H9n/x bilden das Multiplett um 4.7 ppm.
Man muß also konstatieren, daß bei den Methingruppen des Diazetidinrings zwei gegenläufige Effekte auftreten: die der Azofunktion "gegenüberliegende" Gruppe (C5,H5) besitzt die tieffeldrigere Protonenresonanz, aber die hochfeldrigere Kohlen-

stoffresonanz als ihre Nachbarin. Diese Eigenschaft wird auch bei anderen tricyclischen Diazoalkanaddukten zu beobachten sein und wird in 3.1.6 als Zuordnungshilfe verwendet werden.
Für die Methylengruppe an C9 würde man eine große geminale H-H-Kopplungskonstante erwarten (15-20 Hz)[187]. Diese ist bei der benutzten Meßfrequenz von 80 MHz nicht ablesbar, weil H9x und H9n wegen der sehr ähnlichen Verschiebungen ein so "enges" AB-System ausbilden,daß deren äußere Linien im Grundrauschen verschwinden.

Säure- und basenkatalysierte Isomerisierungsversuche zu diazetidinanellierten Diazepinen, wie an Diazoalkan-Cyclobutenon-Addukten erfolgreich durchgeführt, blieben ergebnislos.

3.1.3 Spektroskopische Eigenschaften der Verbindung 113



113

Im Abschnitt 2.1.3 wurde die literaturbekannte Verbindung 97 zu einem Vergleichsexperiment benötigt. Ihr Vorläufer ist die Azoverbindung 113, die im Abschnitt 5.3.3 auch als Vergleichssubstanz für Photolyseexperimente Verwendung findet. Die spek-

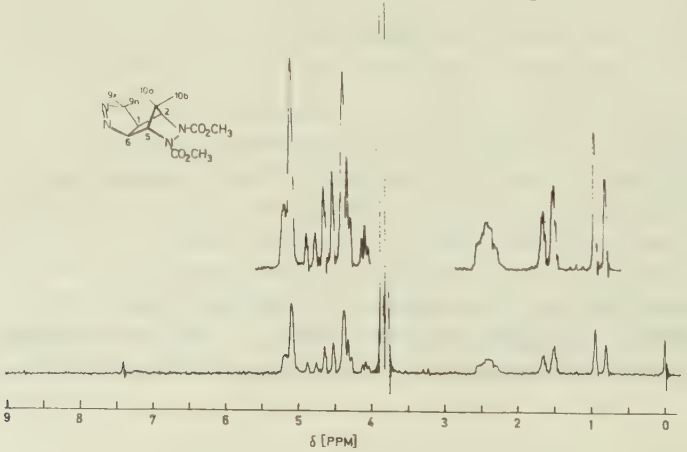


Abb. 17: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 113 ($CDCl_3$)
Legende siehe nächste Seite

Legende zu Abb. 17:

δ = 0.87 ppm (bd;H10a; verbr. d. Koppl. zu H2,5; keine W-Kopplung zu H1,6; $J_{10a,b}$ = 11.8 Hz)

δ =1.60 ppm ("dq"; neben Kopplung zu H2,5 tritt noch W-Kopplung zu nichteq. H1,6 auf; H10b)

δ =2.25-2.60 ppm (m;H1)

δ =3.76,3.85 ppm (2s; OCH_3)

δ =4.20 ppm (dt; H9n; $J_{9n,x}$=19 Hz; $J_{9n,6}$=3 Hz; $J_{9n,1}$ = 3 Hz)

δ =4.70 ppm (dd(t);H9x; $J_{9x,1}$=10 Hz; Restkoppl.)

δ =5.25 ppm (bs;2H; H5,6)

δ =4.35 ppm (bs; H2)

troskopischen Eigenschaften von 113 sollen im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit synthetisierten Pyrazolinen erläutert werden, da es, wie auch 97, in der Literatur nur unzureichend charakterisiert wurde [200,201].

Die Abbildung 17 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz, die oben aufgelisteten Kopplungskonstanten wurden zum Teil durch Entkopplungsexperimente ermittelt, von denen ein Beispiel unten abgebildet ist.

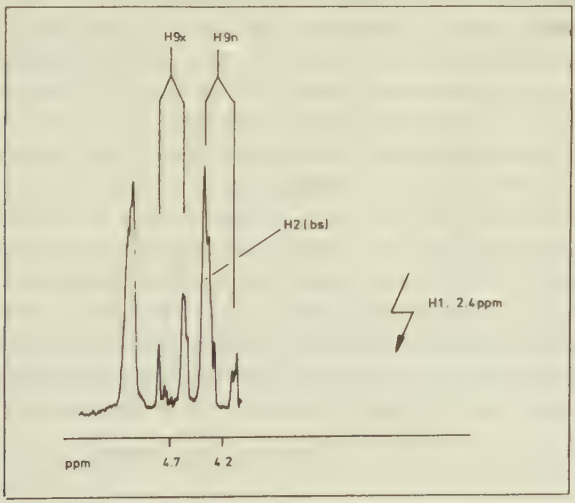
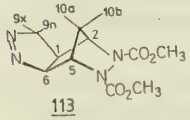


Abb. 18 : Entkopplungsexperiment

Deutlich ist das AB-System für H9x,n erkennbar, da die 10 Hz-Kopplung H9x-H1 wegfällt; das rechte Teilspektrum ist noch vom breiten Singulett von H2 überlagert.
Die W-Kopplung des Protons 10b zu den endoständigen Wasserstoffen H1,6 stellt den Beweis für die Exoständigkeit des Pyrazolinrings dar.

Die ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen 112 und 113 dokumentieren die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Pyrazoline. Der einzige auffällige Unterschied ist die um ca. 5.5 ppm tieffeldverschobene Lage der Diazetidinkohlenstoffe in 112 im Vergleich zu den der Biscarbamatfunktion benachbarten Atomen in 113.



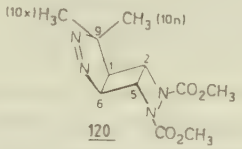
113

δ= 30.97 ppm (^{1}J=138 Hz; C10)
δ= 36.44 ppm (^{1}J=145 Hz; C1)
δ= 53.29,53.42 ppm (^{1}J= 147 Hz; OCH_3)
δ= 60.92 ppm (^{1}J= 165 Hz ; C5)
δ= 62.44 ppm (^{1}J= 162 Hz;C2)
δ= 80.67 ppm (^{1}J= 142 Hz;C9)
δ= 93.66 ppm (^{1}J=145 Hz; C6)
δ=157.63,157.29 ppm (C=O)

Die Zuordnung von C5 und C2 erfolgte durch ein Entkopplungsexperiment, dessen Interpretation sich an den bei 112 gefundenen Besonderheiten orientiert: Einstrahlung der Protonenfrequenz 5.2 ppm läßt das Signal für C6 und C5, das höherfeldrige der beiden fraglichen Brückenkopfsignale, zu einem Singulett werden. Entkopplung der Resonanz bei 4.35 ppm erzwingt den gleichen Effekt beim tieffeldrigeren Signal.
Durch die ausführlichen und vergleichenden spektroskopischen Untersuchungen ist nun sichergestellt, daß es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Diazoalkanaddukten um Δ^1-Pyrazoline mit einer anti-Konfiguration der drei anellierten Ringe handelt (einen weiteren Beweis dafür liefern die spektroskopischen Untersuchungen der Hausane 203,147 und 148).
Die genaue Kenntnis der Struktur dieser Gebilde ist notwendig

für spätere mechanistische Überlegungen über das photochemische Verhalten dieser Spezies (s. Abschn. 5.2)

3.1.4 Addition von Diazopropan



120

Aufgrund seines höherliegenden HOMO's (7.86 eV[176]) ist das Diazopropan in Sustmann-Typ-1-Reaktionen reaktiver als Diazomethan, sofern keine gravierende sterische Hinderung vorliegt[203]. Dies wird bei der Additionsreaktion an 49 bestätigt, beim Zutropfen der roten Diazoalkanlösung erfolgt anfangs sofortige V16
Entfärbung; Diazomethan war deutlich weniger reaktiv.
Das Pyrazolin 120 ist ein gut kristallisierender, farbloser Festkörper, der gegen Luft- und Lichteinfluß wesentlich stabiler ist als 112.
Die Signale des sehr einfachen ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb. 19) sind

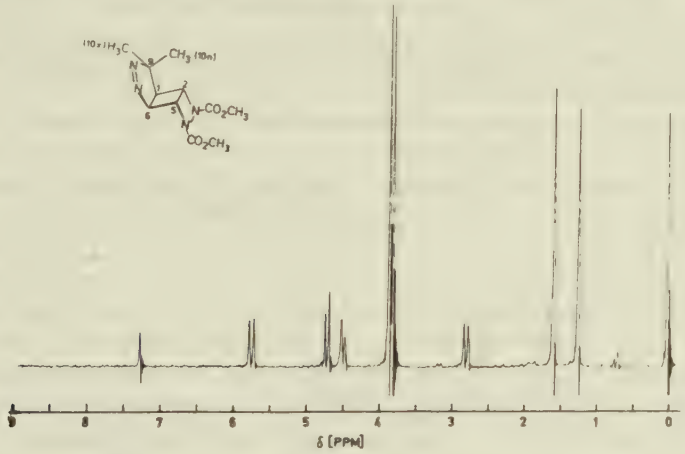
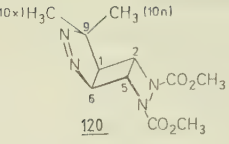


Abb. 19: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 120 ($CDCl_3$); Legende siehe nächste Seite



120

δ = 1.25 ppm (s; CH_3-x)
δ = 1.62 ppm (s; CH_3-n)
δ = 2.85 ppm (bd;J= 5 Hz; H1; Hochfeldteil d. AX-Syst.)
δ = 3.88,3.92 ppm (2s; OCH_3)
δ = 4.60 ppm (bd; J = 4 Hz; H2)
δ =4.82 ppm (d; J = 4 Hz; H5)
δ = 5.87 ppm (d; J = 5 Hz; H6)

sofort zuzuordnen. Der Phänotyp dieses ^{1}H-NMR-Spektrums wird bei den im folgenden beschriebenen tricyclischen Pyrazolinen wieder angetroffen werden. Für die Diazetidinprotonen findet man jeweils ein AB-System zwischen 4 und 5 ppm. Die Pyrazolinprotonen bilden ein AX-System mit Verschiebungen von 2.5 bis 4.0 ppm und 5.5 bis 6.5 ppm. Beide Teilspektren werden durch weitere Kopplungen zusätzlich moduliert. Es fällt auf, daß die jeweils höherfeldrigen Teilspektren des AB- und des AX-Systems deutlich verbreitert sind. Dies kann entweder von einer trans-Kopplung der Protonen H1 und H2 herrühren (die dann aber nur auf einer "Seite" des Moleküls auftritt) oder von einer "cross-ring"-Kopplung. Bei Entkopplung der Protonensorte H6 bleibt für H1 ein deutlich verbreitertes Singulett, die fragliche Kopplung ist also für das Auflösungsvermögen des Geräts zu klein. Die Zuordnung der beiden Methylgruppen im Pyrazolinring erfolgt aufgrund von ^{13}C-NMR-Experimenten, die noch erläutert werden.

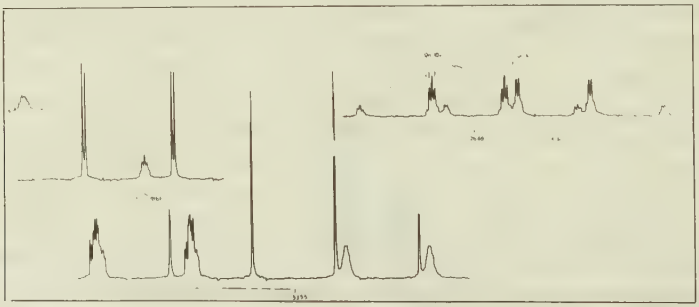


Abb. 20: Teilspektren des 25.2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 120 ($CDCl_3$; oben rechts: C10n,C10x; mitte links: C6, C9; unten: C1, C2, C5, OCH_3)

^{13}C-NMR-Daten:

δ= 20.69 ppm (qq ; ^{1}J(C,H)=129 Hz; ^{3}J=4.5 Hz;C10n)
δ= 26.69 ppm (qqn; ^{1}J= 129 Hz;^{3}J=4.5 Hz; C10x)
δ= 47.02 ppm (dm; ^{1}J=148 Hz; C1)
δ= 53.55, 53.59 ppm (2q; ^{1}J= 148 Hz; OCH_3)
δ= 64.03 ppm (dm; ^{1}J= 169 Hz; C2)
δ= 64.40 ppm (dm; ^{1}J= 170 Hz; C5)
δ= 92.75 ppm (dd; ^{1}J= 169 Hz; ^{3}J= 5Hz; C6)
δ= 91.66 ppm (s; C9)
δ=158.96, 159.28 ppm (C=O)

Die Zuordnung der an C9 hängenden Methylgruppen erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Feinstruktur ihrer "^{1}J-Quartetts": das hochfeldrigere besitzt eindeutig Quartettfeinstruktur (s. Abb. 20), das andere spaltet in Quintetts auf, was besonders an den mittleren Signalgruppen zu sehen ist. Diese ^{3}J-Quintettierung rührt daher, daß das exoständige Atom C10x mit dem Wasserstoffatom H1 einen für ^{3}J-Kopplungen günstigen Winkel von 180° einschließt [183], somit also zusammen mit den drei Methylprotonen von C10n vier ^{3}J-Kopplungspartner aufweist. Das endo-Kohlenstoffatom bildet mit H1 einen Diederwinkel von 90°, was nach der Karplus-Beziehung [187] den ungünstigsten Fall darstellt.
Nachdem die beiden ^{13}C-Signale dieser Methylgruppen zugeordnet sind, kann dies mit Hilfe selektiver Protonenentkopplung auch für deren Singuletts im ^{1}H-NMR-Spektrum geschehen. Einstrahlen bei 1.10 ppm läßt die 26.69 ppm-Signalgruppe zu einem (noch etwas verbreiterten) Singulett zusammenfallen, während die Quartettstruktur der anderen Methylresonanz noch sichtbar ist.
Der Tricyclus 120 weicht von der (auf S. 65 formulierten) Eigentümlichkeit ab, wonach bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Pyrazolinen am tieffeldriger absorbierenden Kohlenstoff des Diazetidinrings das hochfeldrigere Proton hängt. Zwei Entkopplungsexperimente belegen dies eindeutig (Abb. 21): selektives Einstrahlen einer Protonenfrequenz von 4.80 ppm läßt das 64.40 ppm-Diazetidinsignal zu einem Singulett zusammenfallen,

während das andere noch durch Restkopplung bedingte Dublettstruktur behält. Bei einer Entkopplungsfrequenz von 4.75 ppm vertauschen die beiden Diazetidinresonanzen ihre Multiplizitäten. Der Grund für die relativ hochfeldrige Resonanz von C2 dürfte die endoständige Methylgruppe an C9 sein, deren γ_{syn}- oder γ_{gauche}-Effekt dem C-Atom 2 zu besserer Abschirmung verhilft und den γ_{anti}-Effekt von C10x (bei Methylgruppen meist positiv) überwiegt.

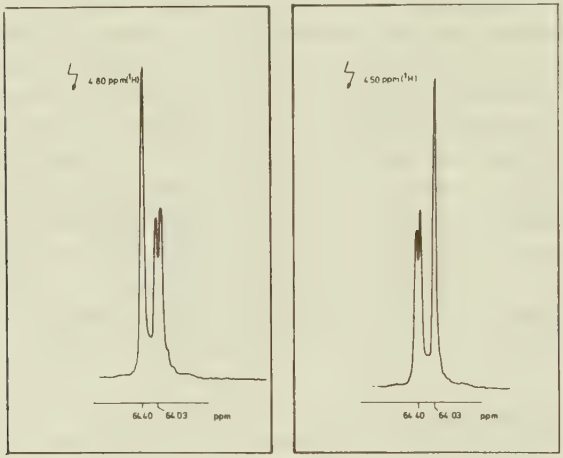


Abb. 21 : ^{13}C-NMR-Teilspektren der Diazetidinkohlenstoffe in 120 unter selektiver Entkopplung von H5 (4.80 ppm, links) und H2 (4.50 ppm, rechts)

Die beiden Vierringkohlenstoffe C1 und C6 zeigen ein krass unterschiedliches Kopplungsverhalten: die hochfeldrigere Signalgruppe ist durch zahlreiche ^{3}J-Kopplungen (7 Protonen!) zu einem Dublett unstrukturierter Multipletts aufgespalten, während C6 eine sehr scharfe Linienstruktur (dd) aufweist. Bei der einzig sichtbaren Fernkopplung muß es sich um eine "cross-ring"-Kopplung handeln. Diese ^{3}J(C,H)-Kopplungsart ist im Vierring

ausgeprägt, weil dafür zwei Kopplungswege zur Verfügung stehen. Drei Entkopplungsexperimente bestätigen die "cross-ring"-Kopplung im zentralen Vierring von 120 (Teilspektren: Abb. 22).

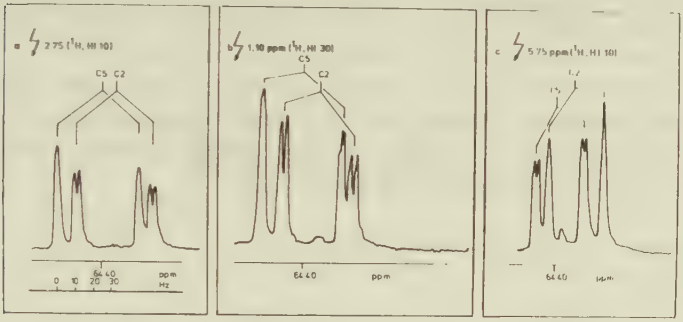
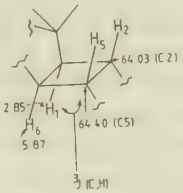


Abb. 22: ^{13}C-NMR-Teilspektren (25.2 MHz) von 120 unter selektiver Protonenentkopplung: 2.75 (a), 1.10(b), 5.75 (c)ppm

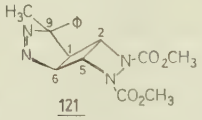


Einstrahlen einer Protonenfrequenz von 2.75 ppm (Leistung:HI 10$^{+)}$) und 1.10 ppm (Leistung HI 30) verändert das C5-Signal (tieffeldrigerer Diazetidinkohlenstoff,64.40 ppm) zum Dublett mit reduzierter ^{1}J(C,H)-Kopplung, die ^{3}J-Kopplung zu H1 wurde in beiden Experimenten durch die gewählte Frequenz und Leistung entkoppelt (Abb. 23a,b). Die Signalform für C2 zeigt hierbei jedoch neben der reduzierten ^{1}J-Kopplung (ca. 45 Hz) nochmalige Dublettierung, die durch die reduzierte ^{3}J-Kopplung zu H6

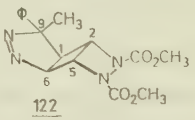
$^{+)}$: Leistungseinstellung am Entkoppler des Varian-Geräts XL-100

(δ=5.87 ppm) hervorgerufen wird, die unter den oben beschriebenen Bedingungen noch nicht aufgehoben ist (Abb. 23a,b). Eine Entkopplerfrequenz von 5.75 ppm läßt nun, wie erwartet (Abb.23c), die ^{3}J-Kopplung von C2 zu H6 zusammenbrechen, das C2-Signal besteht nur noch aus einem Dublett mit reduzierter ^{1}J-Kopplung. Jedoch bleibt jetzt dem Kohlenstoffatom C5 noch eine ^{3}J-Restkopplung durch den Ring zu H1 erhalten (dd). Die in Abbildung 23 zusätzlich auftauchenden, kleineren Signale neben den Dubletts rühren nicht von Verunreinigungen her, sondern sind zusätzliche Linien, die unter Off-Resonance-Bedingungen in solchen Spektren auftauchen [210,211].

3.1.5 Addition von Phenylmethyldiazomethan



121



122

Die Addition von Phenylmethyldiazomethan an 49 erfolgte wesentlich
17 langsamer als die bisher beschriebenen und lieferte zwei stereoisomere Addukte 121 und 122, die teils durch fraktionierte Kristallisation und teils, in kleinen Mengen, durch Säulenchromatographie rein gewonnen werden konnten. Überraschenderweise bildete sich zu 75% das Isomere 121, obwohl sich in diesem, wie man auf den ersten Blick annimmt, die Phenylgruppe in der sterisch ungünstigeren Position befindet. Modellbetrachtungen lehren jedoch, daß wegen der "Flachheit" des Phenylrings im Isomeren 121 durchaus nicht mehr repulsive Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen H2 und H5 auftreten müssen als in 122. Das Überwiegen von 121 dürfte auf kinetische Produktkontrolle zurückzuführen sein; beim Annähern der linearen Diazoverbindung an 49 scheint der Übergangszustand, der zu 121 führt, der günstigere zu sein, wie wieder durch Modellbetrachtungen nahegelegt wird. Bei anderen Cyclobutenen findet man eine ähnliche Produktverteilung [50].

Die Zuordnung der Stereochemie im Hauptprodukt erfolgt aufgrund von ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die sich die bei 120 gemachten Erfahrungen zunutze machen. Die Abbildung 23 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 121. Der hochfeldrige Teil des AB-Systems der Diazetidinprotonen wird von den Methoxyprotonen überlagert.

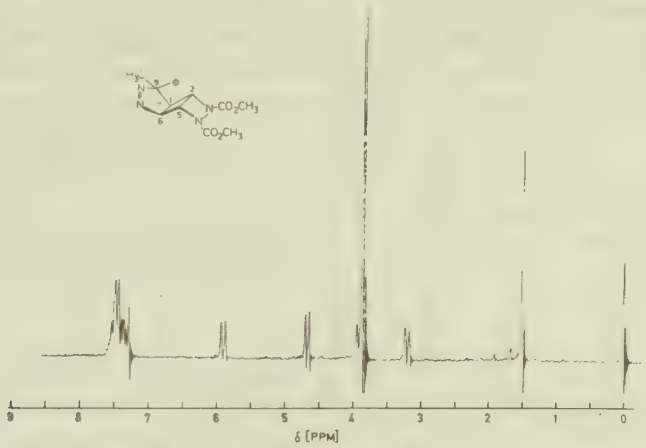


Abb. 23 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 121 ($CDCl_3$)

δ = 1.48 ppm (s; CH_3)
δ = 3.22 ppm (bd; H1; rechter Teil des AX-Systems; $J_{1,6}$= 5 Hz)
δ =3.9 ppm (d;H2; von OCH_3-Signal überlagert)
δ =3.87, 3.94 ppm (2s; OCH_3)
δ =4.68 ppm (d;H5; $J_{2,5}$= 4 Hz;)
δ =5.92 ppm (d; H6; $J_{1,6}$= 5 Hz)
δ =7.2-7.6 ppm (aromat. Protonen)

Abbildung 24 zeigt Ausschnitte des ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 121. Der Beweis für die exo-Ständigkeit der Methylgruppe an C9 in diesem Isomer erwächst aus der Feinstruktur ihrer Signalgruppe (47.27 ppm) im ^{13}C-NMR-Spektrum: die ein-

deutige Dublettierung der vier Quartettäste deutet auf einen ^{3}J-Kopplungspartner hin, nämlich H1. Eine solche Kopplung taucht aber,wie beim Dimethylpyrazolin 120 gezeigt, nur im Linienmuster einer exoständigen Methylgruppe auf, weil bei ihr ein für die ^{3}J-Kopplung günstiger Diederwinkel von 180° gegeben ist. Außer H1 kommt für dieses C-Atom kein weiterer Kopplungspartner in Betracht.
Damit ist die Stereochemie dieses Addukts bewiesen, welches bei den Bestrahlungsexperimenten eine Rolle spielt (s. Abschn. 5.3).

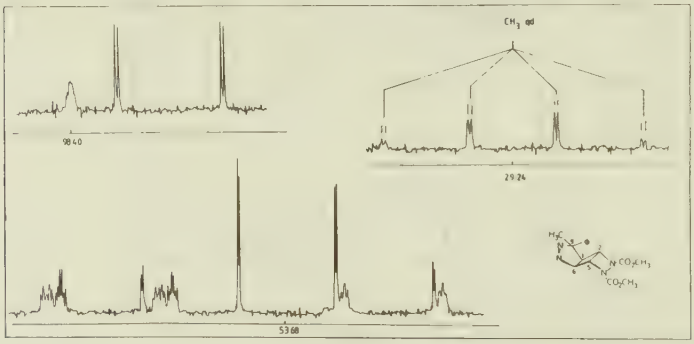
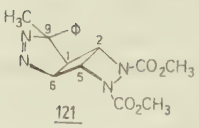


Abb. 24 : Teilspektren des 25.2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 121 ($CDCl_3$)



121

δ= 29.24 ppm (qd; CH_3; $^1J(C,H)$= 130 Hz; ^3J=5.5Hz)
δ= 47.26 ppm (dm; ^1J=148 Hz; C1)
δ= 53.58, 53.68 ppm (2q; ^1J= 148 Hz; OCH_3)
δ= 63.97 ppm(ddt; C5; ^1J=170 Hz; ^2J=2.5 Hz; ^3J= 5 Hz)
δ=64.84 ppm (ddt; C2; ^1J=171 Hz; ^2J= 4 Hz; ^3J= 10 Hz)
δ= 92.45 ppm (dd; C6; ^1J= 161 Hz; ^3J= 5 Hz)
δ= 98.40 ppm (bs; C9)
δ=125.92, 127.53,128.78,139.68 ppm (aromat. C)
δ=159.22,159.07 ppm (C=O)

Die Zuordnung der beiden Diazetidinkohlenstoffe erfolgte aufgrund selektiver Entkopplungen der beiden Protonensorten 3.90 und 4.68 ppm.
Das andere in diesem Versuch anfallende Stereoisomere 122 konnte nur in so kleinen Mengen isoliert werden, daß eine ausführliche Charakterisierung unterbleiben mußte. Abbildung 25 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz.

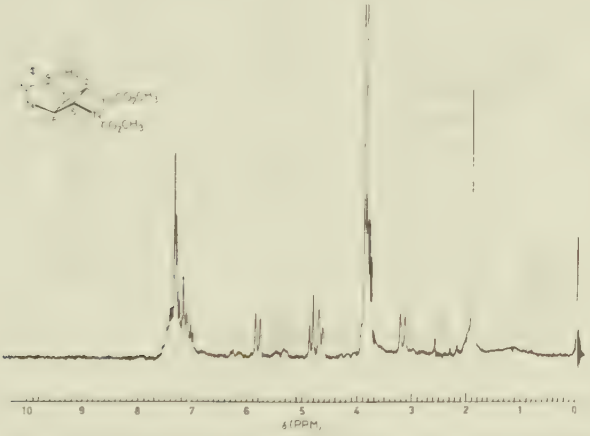
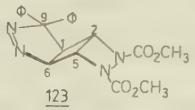


Abb. 25 : 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 122 ($CDCl_3$)

δ= 1.90 ppm (s; CH_3)
δ= 3.20 ppm (d; H1; $J_{1,6}$= 5 Hz)
δ= 3.84, 3.90 ppm (2s; OCH_3)
δ= 4.65 ppm (d; H2; $J_{2,5}$= 4 Hz)
δ= 5.80 ppm (d; H6)
δ= 6.90 - 7.50 ppm (m; aromat. H)
δ= 4.84 ppm (d; H5; $J_{2,5}$= 4 Hz)

3.1.6 Addition von Diphenyldiazomethan



123

Diphenyldiazomethan reagiert mit 49 sehr langsam, erst nach V18
einigen Tagen kann das erwünschte Additionsprodukt in mittleren
Ausbeuten als amorphes, weißes Pulver isoliert werden. Das ^{1}H-
NMR-Spektrum von 123 (Abb. 26) zeigt das erwartete Aussehen;
das Signal für H2 erscheint relativ tieffeldrig und wird von
den Methoxysinguletts teilweise überlagert.

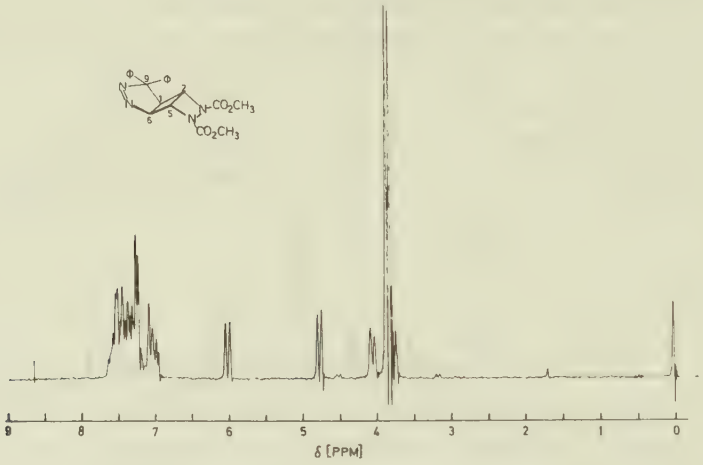


Abb. 26: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 123 ($CDCl_3$)

δ = 3.80 ppm (d; H1)
δ = 3.85,3.90 ppm (2s; OCH_3)
δ = 4.07 ppm (bd; H2; $J_{2,5}$= 4 Hz; $J_{1,2}$= 1Hz)
δ = 4.80 ppm (d; H5)
δ = 6.05 ppm (d; H6; $J_{1,6}$= 4.5 Hz)
δ = 7.00-7.75 ppm (10 Aromatenprotonen)

Die Zuordnungen werden durch Entkopplungsexperimente bestätigt:
Einstrahlen bei 3.80 ppm (überlagertes Proton) läßt das Dublett
bei 6.05 ppm zu einem Singulett zusammenfallen. Die Entkopp-
lung des 6.05 ppm-Protons hat neben der erwarteten Vereinfach-
ung des H1-Signals noch einen weiteren Effekt: der ehemals als

breites Dublett auftretende Hochfeldteil des AB-Systems (H2) bildet unter diesen Bedingungen ein scharfes Dublett von Dubletts. Dies ist so zu erklären, daß nach Wegfall der (signalverbreiternden) kleinen "cross-ring"-Kopplung das H2-Signal neben der vicinalen Kopplung nun auch deutlich die kleine trans-Kopplung zu H1 zeigt (Abb. 27).

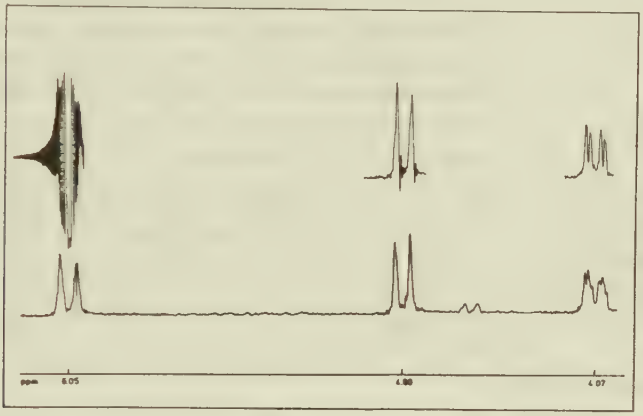


Abb. 27: Entkopplungsexperiment mit 123; Einstrahlen auf δ= 6.05 ppm

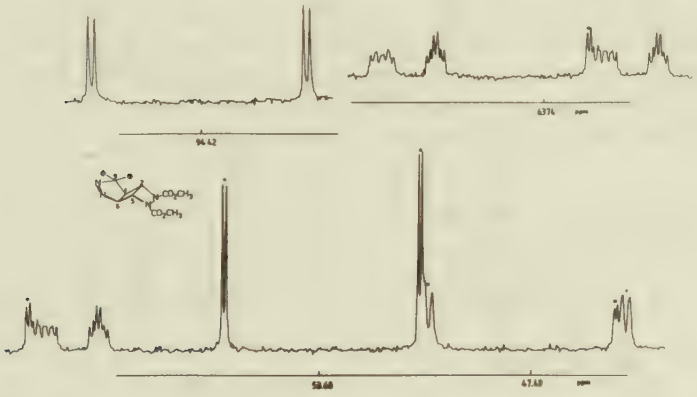
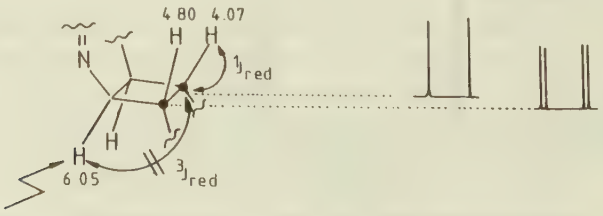


Abb. 28: Teilspektren des 25.2 MHz ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 123 ($CDCl_3$)

Legende zu Abb. 28 (^{13}C-NMR-Daten von 123):

δ = 47.49 ppm (dd;C1; $^{1}J(C,H)$= 151 Hz; ^{3}J = 5Hz)
δ = 53.57, 53.68 ppm (2q; ^{1}J = 149 Hz; OCH_3)
δ = 63.74 ppm (dt; C5; ^{1}J= 170 Hz; ^{2}J= 3 Hz; ^{3}J= 5.5 Hz)
δ = 65.35 ppm (ddd; C2; ^{1}J= 170.5 Hz; ^{2}J = 3 u. 4.5 Hz; ^{3}J= 10 Hz)
δ = 94.42 ppm (d; C6; ^{1}J= 162.5 Hz; ^{3}J= 5 Hz)
δ =104.45 ppm (bs; C9)
δ =125.86,127.49,127.72,127.94,128.64,128.71 138.61,141.13 ppm (aromat. C)
δ =158.98, 159.15 ppm (C=O)

Die Abbildung 28 zeigt gedehnte Ausschnitte des ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 123. Alle Feinaufspaltungen der Vierringkohlenstoffe sind gut aufgelöst, die Signalmuster für C2 und C5 zeigen jeweils neben $^{1}J(C,H)$- auch $^{3}J(C,H)$-Kopplungen, C1 und C6 erscheinen als scharfe (^{1}J)-Dubletts von (^{3}J)-Dubletts. Die Zuordnungen für C2 und C5 wurden aufgrund selektiver Entkopplungen getroffen.
Wie bei 120 können die "cross-ring"-Kopplungen durch selektive Entkopplungen der Pyrazolin- und Diazetidinprotonen bewiesen werden: bei Einstrahlung einer Protonenfrequenz (relativ große Leistung) zeigt jeweils der im Vierring "gegenüberliegende" Kohlenstoff nur noch reduzierte ^{1}J-Kopplung, während die Signalgruppe des (zum cisständigen Proton gehörenden) benachbarten Kohlenstoffs auch noch Feinstruktur aufweist, die von der ^{3}J-Restkopplung durch den Ring stammt. Dieser Sachverhalt wird durch folgendes Bild schematisiert:



Abschließend soll noch die "cross-ring"-Kopplung eines solchen Vierringkohlenstoffatoms gezeigt werden, der von dem an ihm hängenden Proton gerade entkoppelt ist, die reduzierte ^3J-Kopplung aber noch aufweist. Dazu muß man experimentell so vorgehen, daß man ein solches Paar von "diagonalständigen" Protonen auswählt, deren chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ möglichst groß ist; dann wird die Frequenz des einen mit so dosierter Leistung eingestrahlt, daß die $^1J(C,H)$-Kopplung des anhängenden Kohlenstoffs unterbunden ist, ohne daß dies auch für dessen ^3J-Kopplung gilt (wegen der geringen Leistung und dem großen $\Delta\nu$). Man muß allerdings beweisen, daß das Verhältnis $^3J(C,H) : {}^3J_{red}$ gleich ist $^1J(C,H) : {}^1J_{red}$, wobei letzteres Verhältnis an einem C-Atom ermittelt werden sollte, dessen ^1J-Kopplungskonstante derjenigen des betrachteten Kohlenstoffs sehr ähnlich ist. Im Fall von 123 wurde das Protonenpaar H2/H6 ausgewählt, welches maximal unterschiedliche Verschiebungen aufweist. Beobachtet werden soll das Signal für C2 (also Entkopplung von H2 : δ=4.07 ppm), als Indikator für $^1J : {}^1J_{red}$ dient C6 (^1J= 162.5 Hz). Tatsächlich findet man bei dosiertem

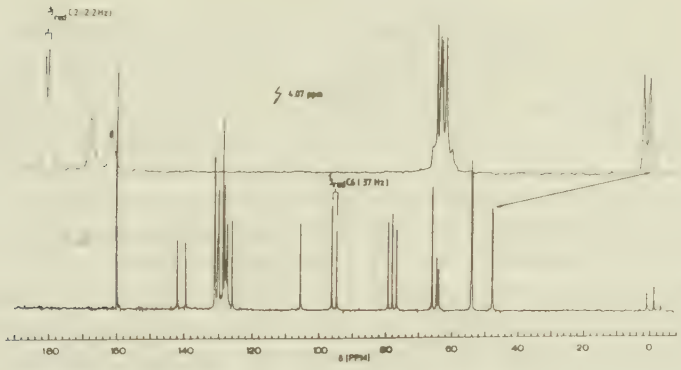
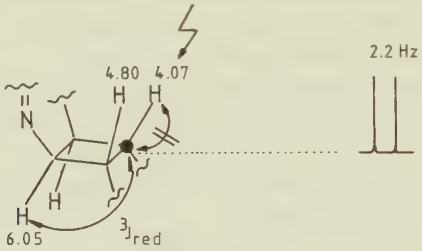
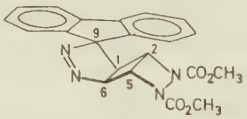


Abb. 29 : 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 123 unter Entkopplung des 4.07 ppm-Protons

Einstrahlen der Frequenz von H2 (4.07 ppm; Leistung: HI 15) für C2 ein Dublett mit einer Aufspaltung von 2.2 Hz (=$^3J_{red}$, Abb. 29). Die Restkopplung an C6 (37 Hz) ergibt für die gewählten Entkopplungsbedingungen ein Verhältnis J : J_{red} von 4.4 : 1. Multipliziert man diese Zahl mit der an C2 gemessenen Restkopplung ($^3J_{red}$), so ergibt sich ein ursprünglicher ^3J-Wert von 9.66 Hz, was dem gemessenen Wert (10 Hz, Abb. 28) sehr nahe kommt. Somit dürfte es sich bei der Restkopplung an C2 um eine reduzierte ^3J-Kopplung handeln.



3.1.7 Addition von Diazofluoren



124

Wird die Addition von Diazofluoren bei Raumtemperatur durchgeführt, so kann man das Primärprodukt 124 isolieren; bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wird nur das durch Stickstoffeliminierung entstandene Hausan erhalten. Dieses Verhalten ist literaturbekannt [212]. Abbildung 30 zeigt das ^1H-NMR-Spektrum dieses Pyrazolins, die Zuordnung der Signale lehnt sich an bisher bei solchen Tricyclen gefundene Verhältnisse an. V19

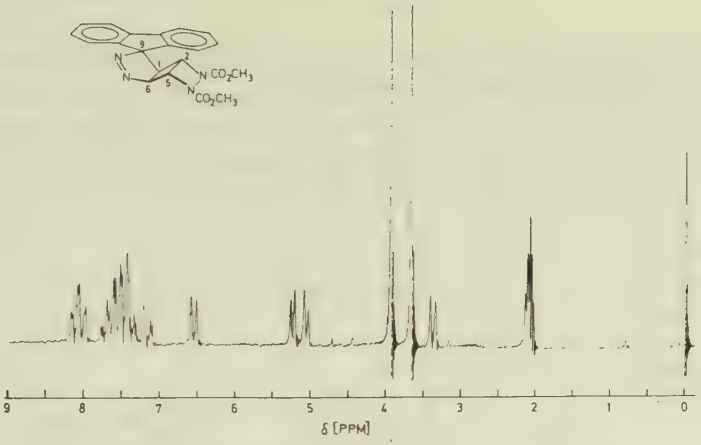


Abb. 30: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 124 ([D_6]Aceton)

δ = 3.37 ppm (d; H1; J= 5 Hz)
δ = 3.63, 3.92 ppm (2s; OCH_3)
δ = 5.05 ppm (d;H2 ; $J_{2,5}$ = 4.5 Hz)
δ = 5.22 ppm (d;H5; J= 4.5 Hz)
δ = 6.54 ppm (d; H6; J= 5 Hz)
δ = 7.10-8.20 ppm (m; 8 aromat. H)

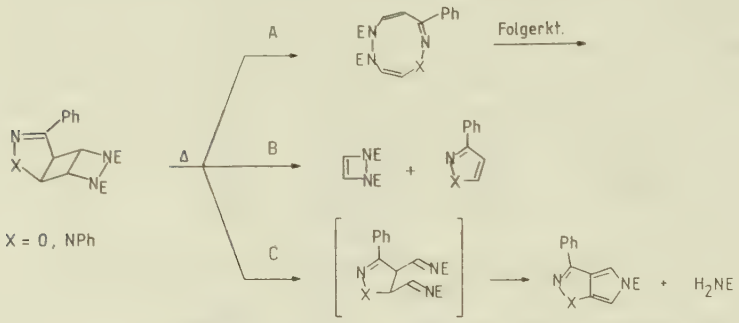
3.1.8 Additionsversuche mit Phenyldiazomethan

Auch Phenyldiazomethan addiert sich an 49 und bildet ein Gemisch zweier Isomerer. Infolge der extremen Empfindlichkeit der Addukte gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit [218] blieben Trennungs- und Charakterisierungsversuche erfolglos.

3.2 Cycloadditionsversuche mit weiteren 1,3-Dipolen

Weitere Erkenntnisse über das dipolarophile Verhalten von 49 sollten Additionsversuche mit Benzonitriloxid und Diphenylnitrilimin erbringen. Die erwarteten Tricyclen wären geeignete Kandidaten für Thermolyseexperimente, über deren Ergebnis, wie häufig bei Kleinringheterocyclen, vorab nur spekuliert werden kann. Denkbar wäre die Bildung eines Neunrings (mit anschlie-

Bender Folgereaktion oder eine [2+2]-Cycloreversion zu Isoxazolderivaten im Sinne des Weges B.



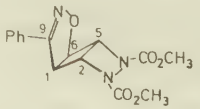
3.2.1 Addition von Benzonitriloxid

Mit den für 49 errechneten und experimentell bestimmten Grenzorbitalenergien ergeben sich für eine Cycloaddition mit Benzonitriloxid (BNO) folgende HOMO-LUMO-Energieabstände (Werte für BNO aus Lit. [181], für 49 siehe Kap. 8)

$$\Delta E^1 = LU(49,MNDO) - HO(BNO) = 9.98\ eV$$
$$\Delta E^2 = LU(BNO) - HO(49,PE) = 9.15\ eV$$

Wegen der Ähnlichkeit der Grenzorbitalabstände könnte es sich hier um eine Sustmann-Typ-2-Reaktion handeln.

V20 Das "in-situ" hergestellte Benzonitriloxid [216] reagiert mit 49 in mittleren Ausbeuten zu einem kristallinen Addukt 125,



125

dessen ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 31) die sonst bei solchen Tricyclen angetroffenen Charakteristika nicht aufweist. Erst bei Zugabe des Verschiebungsreagenzes Eu(fod)$_3$ [323] erscheinen die für den zentralen Vierring üblichen AB- und AX-Systeme (Abb.32):

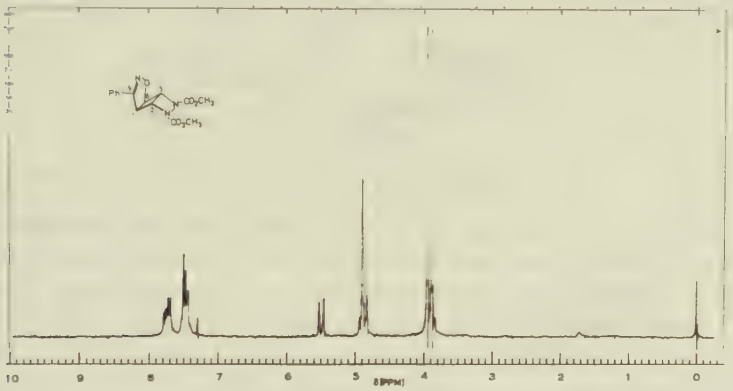


Abb. 31: 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 125 ($CDCl_3$)

δ= 3.88, 3.95 ppm (2s; 6H; OCH_3)
δ= 4.80 - 4.96 ppm (m; 3H; H1,2,5)
δ= 5.48 ppm (d; H6; $J_{1,6}$ = 7.0 Hz)
δ= 7.40 - 7.70 ppm (m; 5H; aromat. H)

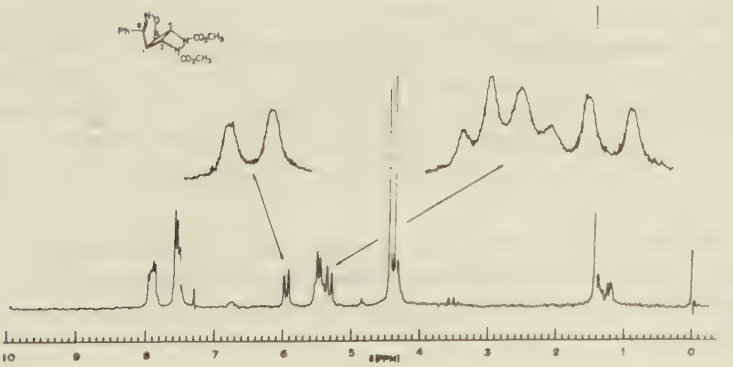
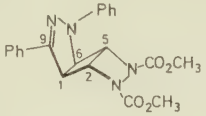


Abb. 32: 100 MHZ ^{1}H-NMR-Spektrum von 125 nach Zugabe von Eu(fod)$_3$

3.2.2 Addition von Diphenylnitrilimin

Mit "in-situ" erzeugtem Diphenylnitrilimin [217] reagiert 49 V21 zu einem grünlichen, kristallinen Addukt 126, das in Lösung grün fluoresziert. Sein ^{1}H-NMR-Spektrum ist dem von 125 sehr ähnlich (Abb. 33).



126

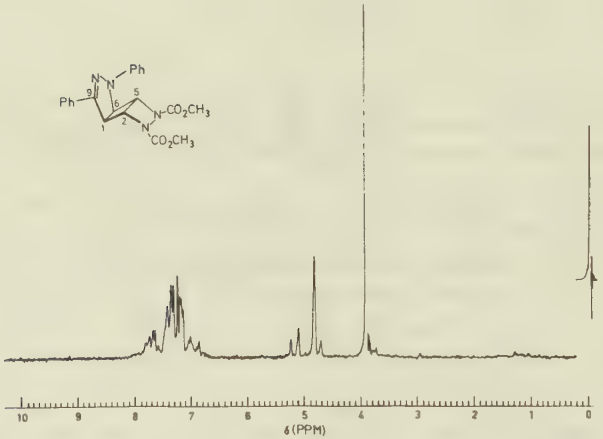


Abb. 33: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 126 ($CDCl_3$)
δ = 3.90 ppm (s; 6H; OCH_3)
δ = 4.70 - 4.90 ppm (m; H1,2,5)
δ = 5.30 ppm (d; H6; J = 7 Hz)
δ = 6.80 - 7.80 ppm (m; 10 aromat. H)

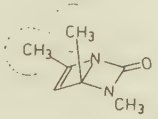
Exakt belegt wird die Struktur von 126 durch ^{13}C-NMR-Untersuchungen: chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten passen zu dem bisher für tricyclische Pyrazoline gesammelten Datenmaterial.

δ = 53.52 ppm (dd; $^1J(C,H)$ = 150 Hz; C1)
δ = 53.80 ppm (2q; beide OCH_3; ^1J = 149 Hz)
δ = 63.87 ppm (d; C6; ^1J = 158 Hz; Zuordn. d. Entk.)
δ = 66.17 ppm (dd; ^1J = 170 Hz; ^3J = 10 Hz; C2 od. C5)
δ = 67.25 ppm (dd; ^1J = 169 Hz; ^3J = 10 Hz; C2 od. C5)
δ =112.41(2C), 119.82, 125.49(2C), 128.75(2C), 128.90, 129.30(2C), 130.64, 142.60 ppm (12 aromat. C)
δ =145.65 ppm (bs; C9)
δ =159.20, 159.30 ppm (C=O)

3.3 Weitere Cycloadditionsversuche an 49 und 53

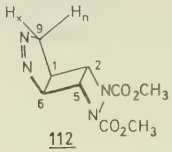
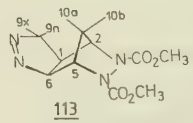
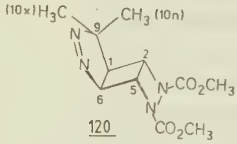
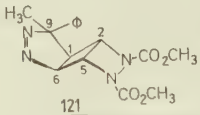
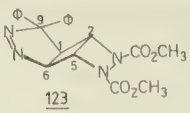
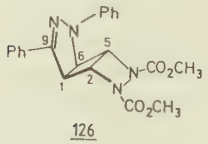
Cycloadditionen an 49 müssen wegen der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Umlagerung bei Raumtemperatur oder nur wenig darüber durchgeführt werden. Bei reaktionsträgen Dipolen ist es also nicht möglich, die Umsetzung durch drastischere Bedingungen zu erzwingen. Additionsversuche mit Phenylazid, Azidoameisenester, Tosylazid, Diazoessigester, Nitriloxiden, Münchnonen und Sydnonen schlugen fehl. Auch mit photochemisch erzeugten Carbenen erfolgte keine Reaktion. Cyclopropanierungsversuche mit Diazoessigester in Gegenwart von Palladiumacetat[219] oder Kupfersalzen scheiterten. Lediglich Diazomethan ergab bei Anwesenheit von Palladiumacetat [220] das gewünschte Hausan 203, welches auch photochemisch aus dem entsprechenden Pyrazolin zugänglich ist (s. Kap. 5). V22

Das Photopyrimidon 53 zeichnet sich durch größte Reaktionsträgheit aus. Dies liegt sicher an den beiden Methylgruppen in 4- und 6-Stellung, die die Doppelbindung in geradezu exemplarischer Weise gegen sich nähernde Dipole abschirmen. Mit keiner der in 3.1. eingesetzten Diazoverbindungen erfolgte eine Reaktion. Auch Carbene erwiesen sich als unreaktiv.



53

3.4 Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen der Tricyclen 112, 113, 120, 121, 123 und 126 (ppm)

Verbindung	C1	C2	C5	C6	C9	C10
 112	36.44	68.11	66.16	92.35	81.99	
 113	36.44	62.44	60.92	93.66	80.67	30.97
 120	47.02	64.03	64.40	92.75	91.66	n:20.69 x:26.69
 121	47.26	64.84	63.97	92.45	98.40	x:29.24
 123	47.49	65.35	63.74	94.42	104.45	
 126	53.52	67.25?	66.17?	63.87	145.65	

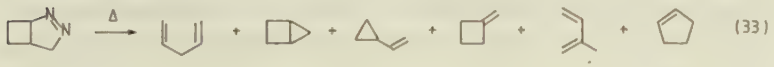
4. THERMOLYSEN DER TRICYCLISCHEN PYRAZOLINE

4.1 Allgemeine Betrachtungen

Cyclische Azoverbindungen spalten bei thermischer Anregung mehr oder weniger bereitwillig molekularen Stickstoff ab [222], bereits 1888 [228] wurde die erste Thermolyse eines Pyrazolins beschrieben. Dieses Verhalten wird zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen wie Carbene, Diradikale, Dipole oder Arine und zur präparativen Herstellung carbo- und heterocyclischer Kleinringverbindungen ausgenutzt [223,224]. Die Stabilität solcher Azoverbindungen variiert allerdings in weiten Grenzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

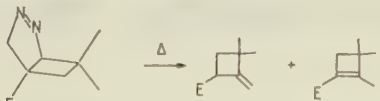
Verbindung				
Aktivierungsparameter d. N_2-Abspaltng.	N_2-Verlust bei -78 °C	$\Delta H^{\neq}$=36.4 (kcal/mol)	E_A=42.4 (kcal/mol)	E_A=39.8 (kcal/mol)
Lit.	225,226	227	229	230

Bei der Herstellung von Dreiringverbindungen aus Pyrazolinen ist die photochemische Stickstoffeliminierung der thermischen meist überlegen. Im Fall der kleinringanellierten Pyrazoline treten bei beiden Methoden zahlreiche andere Umlagerungs- oder Folgeprodukte der angestrebten Cyclopropanderivate auf, wie die Beispiele 146 und 150 belegen [231].



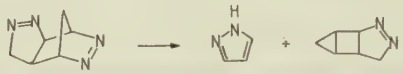
(33)

146



150

Auch Aromatisierungsreaktionen, z. B. die Abspaltung eines Pyrazolrings, werden bei der Thermolyse polycyclischer Pyrazoline gefunden [232].



(34)

Ansonsten findet sich in der Literatur wenig Material über unsymmetrische, polycyclische Pyrazoline und deren thermisches Verhalten [222,242a].

Es ging nun darum, die in Kapitel 3 beschriebenen Pyrazoline schonend, in guten Ausbeuten und möglichst ohne Trennprobleme schaffende Nebenreaktionen in die entsprechenden gespannten, tricyclischen Hausane zu überführen, die bereits "valenzisomere Diazepine" darstellen. Zunächst sollte dies auf thermischem Wege versucht werden.

4.2 Thermolyse der Pyrazoline 123 und 124 und spektroskopische Eigenschaften der Hausane 147 und 148

R= Ph :	123	147
R= Fluorenyliden:	124	148

Die aromatisch substituierten Pyrazoline 123 und 124 ließen
V23 sich unter milden Bedingungen (123: 2 Stunden in Toluol bei
V24 110 °C; 124: 2 Stunden in Toluol bei 80 °C) quantitativ in symmetrische Gebilde überführen, die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch als die gewünschten Tricyclen identifiziert wurden. Diese stellen die ersten Vertreter diazetidinanellierter Hausane dar.

Die ansonsten wenig aussagekräftigen ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 34:

148) lassen aufgrund der Anzahl der Liniengruppen und der Integrationsverhältnisse auf die erwartete, symmetrische Spezies schließen.

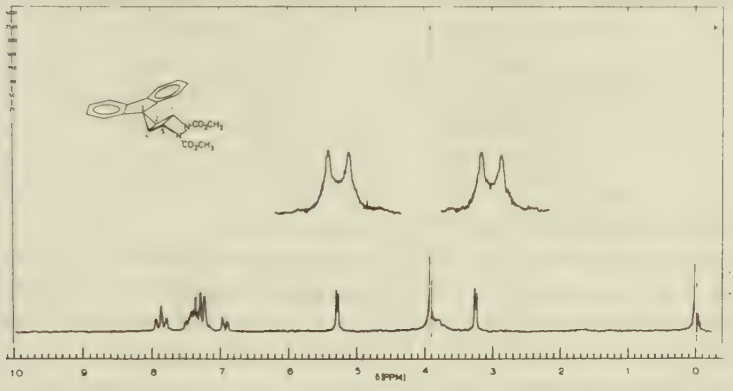


Abb. 34: 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 148 ($CDCl_3$)

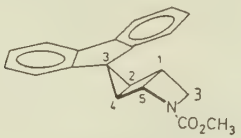
δ = 3.25 ppm (Pseudodublett; 2H; H2,4)
δ = 3.90 ppm (s; 6H; OCH_3)
δ = 5.28 ppm (Pseudodublett; 2H; H1,5)
δ = 6.85 - 7.95 ppm (m; 8 aromat. H)

Da das ^{1}H-NMR-Spektrum von 147 den gleichen Habitus aufweist, werden nur die Verschiebungsdaten aufgelistet:

δ = 3.05 ppm ("d"; 2H; H2,4)
δ = 3.80 ppm (s; 6H; OCH_3)
δ = 4.30 ppm ("d"; 2H; H1,5)
δ = 6.90 - 7.50 ppm (m; 10 aromat. H)

Man darf sich aber durch die scheinbar einfachen Signalgruppen ("Pseudodubletts" bei 2.25 und 5.28 für 148) nicht über den vorliegenden Spinsystemtyp täuschen lassen. Es handelt sich nämlich hier um ein AA'XX'-System, dessen Phänotyp bekanntlich stark von den in ihm vorkommenden vier Kopplungskonstanten AA', AX, AX' und XX' abhängig ist [233,234]. Die Größe der Kopplungen

in Molekülen wie 147 oder 148 ist nun ziemlich genau abzuschätzen, wenn man Literaturergebnisse über Kopplungsverhältnisse im Vierring [221,236,237], die Gegebenheiten der in Kapitel 3 beschriebenen Pyrazoline und die Daten der strukturell ver-

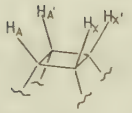


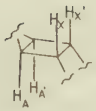
149

$J_{1,4}$ = -2.5 Hz
$J_{1,5}$ = 2.5 Hz
$J_{2,4}$ = 3.5 Hz
$J_{2,5}$ = -3.5 Hz

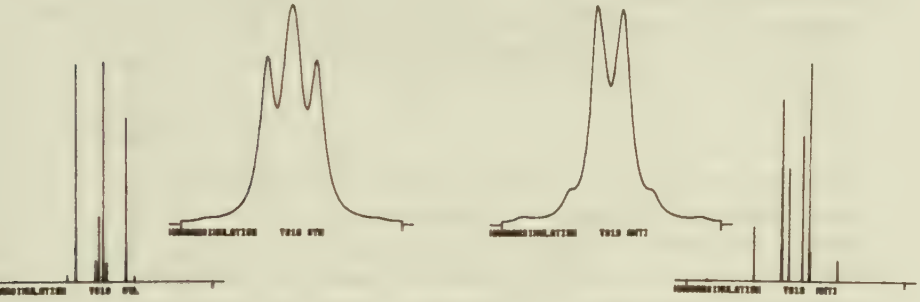
wandten Verbindung 149 [141] berücksichtigt.

In Cyclobutanderivaten existiert eine sehr empfindliche Sonde für die Stereochemie im Ring "gegenüberliegender" Protonen, nämlich das Vorzeichen der ^4J(H,H)-cross-ring-Kopplung. Dieses ist, wie R. MONDELLI [236,237] gezeigt hat, für 1,3-trans-ständige Protonen immer negativ und für cis-ständige immer positiv. Diese Kopplung hat sich bei Vierringen (auch bei Heterocyclobutanen [238]) als wesentlich zuverlässigeres Zuordnungskriterium erwiesen als die vicinale. Dadurch wird es möglich, auch scheinbar einfachen und wenig aussagekräftigen ^{1}H-NMR-Spektren wichtige stereochemische Information zu entlocken, nämlich eine solche über die Verknüpfungsart von Ringen in Polycyclen wie den hier synthetisierten Vertretern 147 und 148: man berechnet mit Hilfe eines Simulationsprogrammes (z. B. DNMR5 [278]) AA'XX'-Spektren des anti- und des syn-Tricyclus unter Berücksichtigung der ungefähren Größen und des Vorzeichens der ^4J- und der anderen Kopplungen. Dabei stellt sich heraus, daß bei positiven Werten der genannten "Schlüsselgröße" ^4J(H,H) auch bei ziemlicher Variation der Werte (^4J: 0.5 - 4 Hz) immer "triplettartige" Teilspektren resultieren; nur bei negativen Werten erhält man Spektren mit den charakteristischen "Pseudodubletts". Nachfolgend werden die für die jeweilige Spezies benutzten Daten aufgelistet und typische Teilspektren gezeigt.

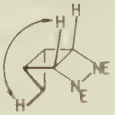




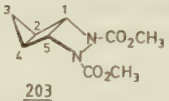
	syn-Tricyclus	anti-Tricyclus
$J' = J_{AX'} = J_{A'X}$ =	$^4J > 0$	$^4J < 0$
	J_A: 3 - 5 Hz	3 - 5 Hz
	J_X: 5 - 6 Hz	5 - 6 Hz
	J : 1 - 2 Hz	1 - 2 Hz
	$^4J = J'$: +1.0 bis +3.0 Hz	-1.5 bis -3.5 Hz



160



162



203

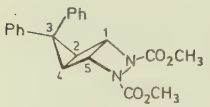
Einen weiteren Beweis der anti-Konfiguration der Hausane liefert das im Abschnitt 5.3.1 beschriebene Derivat 203, welches die in der obenstehenden Abbildung für 162 angedeutete W-Kopplung, die im Hausan 160 [239] deutlich auftritt, nicht besitzt.

Die strukturelle Verwandtschaft von 147 und 148 ist auch den sehr ähnlichen ^{13}C-NMR-Spektren zu entnehmen.

^{13}C-NMR-Daten für 147:

δ = 35.07 ppm (dm; ^1J = 185 Hz; C2,4;höhere O.)

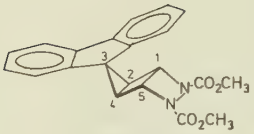
δ = 39.55 ppm (s; C3)



147

δ = 57.37 ppm (q; ^1J= 148 Hz; OCH_3)
δ = 65.31 ppm (dm; ^1J= 170 Hz; C1,5; höhere O.)
δ =126.46,127.53, 128.27, 128.69, 130.16,
135.69, 141.83 ppm (aromat. C, z.T. Überl.)
δ =159.92 ppm (CO)

148:



148

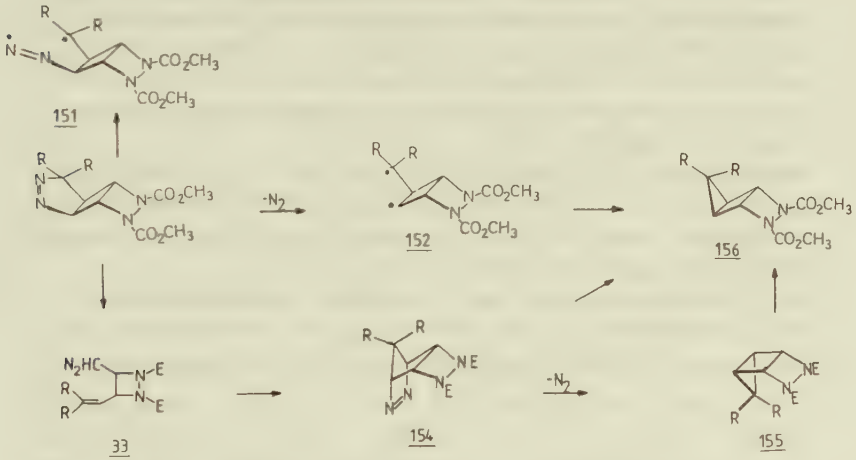
δ = 36.97 ppm (d; ^1J= 189 Hz; C2,4; höhere O.)
δ = 37.29 ppm (s; C3)
δ = 53.59 ppm (q; ^1J= 148 Hz; OCH_3)
δ = 66.01 ppm (dm; ^1J= 171 Hz; C1,5;höhere O.)
δ =118.75, 119.69, 120.51, 123.76, 126.71,
126.96, 127.08, 127.21, 138.68, 142.07,142.54,
143.94 ppm (12 aromat. C)
δ =159.92 ppm (C=O)

Wegen des Auftretens von Effekten höherer Ordnung in den Signalgruppen der Vierringkohlenstoffe konnten die ^2J- und ^3J-Kopplungskonstanten in 147 und 148 nicht bestimmt werden. Die Resonanzen der Diazetidinkohlenstoffe liegen im Rahmen der bisher gefundenen Werte, vergleichbare Atome in den beiden Hausanen unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung nicht sehr.

Führt man die Thermolysen bei drastischeren Bedingungen durch (123: 140 - 160 °C; 124: 110 - 130 °C), so entsteht in beiden Fällen neben viel polymerem Material ein komplexes Substanzgemisch. Im Fall des Diphenylderivats sind neben zwei bis drei anderen Komponenenten das Hausan und das entsprechende Diazepin (s. Kap. 7) identifizierbar. Trennungsversuche blieben erfolglos. Bei 124 entstand bei erhöhter Temperatur ein noch komplexeres Substanzgemisch, in dem allein das in Kapitel 6 beschriebene Umlagerungsprodukt des Hausans 148, das Carenderivat 230, identifiziert werden konnte; dieses konnte aber unter diesen Bedingungen nicht rein erhalten werden.

4.3 Mechanistische Betrachtungen

Nimmt man für beide Thermolysen bei den jeweligen Temperaturen (123: 110 °C; 124: 80 °C) eine Halbwertszeit von ca. 10 Minuten an (1/12 der Gesamtrektionszeit), so resultieren Aktivierungsparameter (123→147: $k_{383} = 1.16 \times 10^{-3}$ 1/sec; $\Delta G^{\neq} = 27.5$ kcal/mol; 124→148: $\Delta G^{\neq} = 25.3$ kcal/mol), die andeuten, daß die Stickstoffeliminierung der arylsubstituierten Pyrazoline doch unter viel milderen Bedingungen abläuft als bei Alkylsubstitution. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion über das Diradikal 152 verläuft (s. Schema 13), welches von der doppelten Arylsubstitution profitiert. Im Fall 124→148 ist das Radikalzentrum in idealer Weise mit dem Fluorenylrest konjugiert.



Schema 13: Thermische Stickstoffeliminierung aus tricyclischen Pyrazolinen

Dennoch sind auch mechanistische Alternativen wie der Weg über das Diazenylradikal [222] 151 oder die Sequenz über die 1,3-dipolare Cycloreversion [222] nicht völlig auszuschließen. Das möglicherweise auftretende syn-Hausan 155 dürfte wegen der Re-

pulsionen der Arylgruppen mit dem Diazetidinring wohl sofort eine syn-anti-Isomerisierung eingehen [5], die infolge der sperrigen Substitution sicher weniger Aktivierungsenergie benötigt als bei anderen syn-Hausanen [5].

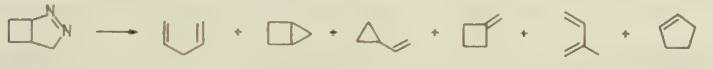
4.4 Thermolysen der Pyrazoline 112, 120, 121 und des Δ^2-Pyrazolins 125

Die Thermolyse der aliphatisch substituierten Pyrazoline 112, 120 und 121 führte zu keinem verwertbaren Ergebnis. Sie erwiesen sich bis ca. 140 °C als stabil, erst danach konnte Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Es entstand jedoch hauptsächlich polymeres Material. Die Kernresonanzspektren wiesen nicht auf die erwarteten Hausane oder Diazepine hin. Die wenigen verwertbaren Signale versprachen so geringe Produktausbeuten, daß in Anbetracht der aufwendigen Herstellung der Pyrazoline auf größere Ansätze und chromatographische Aufarbeitung verzichtet wurde.
Obwohl andere Pyrazolinthermolysen bei 200 °C und mehr durchgeführt wurden [242] und dennoch zu definierten Produkten geführt haben, sind die obigen Befunde in Anbetracht des empfindlichen Diazetidinrings verständlich.
Die Thermolyse des auch als Δ^2-Pyrazolin anzusprechenden Nitriliminaddukts 125 verlief nicht in der in Abschnitt 3.2 skizzierten Richtung, sie führte ab 150 °C zu Zersetzung.

5. PHOTOLYSEN DER TRICYCLISCHEN PYRAZOLINE 112, 120, 121 UND 123

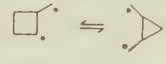
5.1 Allgemeine Betrachtungen

Anfang der Sechzigerjahre berichteten VAN AUCKEN und RINEHART[241], daß photochemische Stickstoffeliminierungen aus Pyrazolinen meist stereoselektiver verlaufen als thermische. Dies wurde durch andere Arbeiten bestätigt [222,223,224,240], jedoch fanden sich bald auch Reaktionen, die zu einer größeren Produktpalette führten. Besonders bi- und polycylische Pyrazoline zeigen eine interessante Photochemie, die bisweilen auch Umlagerungen ohne Stickstoffeliminierung beinhaltet.
So fand BERGMAN, wie schon in Kapitel 4 erwähnt, bei der Photolyse von 146 nicht weniger als sechs Produkte [242] (Gl. 33).



(33)

146



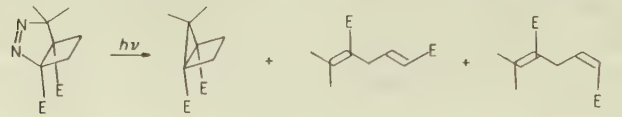
167 168

169

170

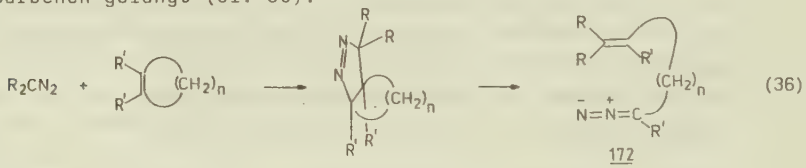
Das Hausan entsteht aus dem Diradikal 167. Das angedeutete Gleichgewicht 167 ⇌ 168 (wobei 168 identisch mit einem wichtigen Intermediat der Di-π-Methanumlagerung ist) dürfte auch bei der photochemischen Reaktion keine Rolle spielen, wie dies auch für die thermische Stickstoffeliminierung bewiesen wurde [242,243]. Das 1,4-Pentadien entsteht durch die Sequenz 1,3-dipolare Cycloreversion - Stickstoffeliminierung zum Carben - Wasserstoffverschiebung. Die Entstehung des Carbens 170 aus dem Diradikal 167 wird von BERGMAN ausgeschlossen [242]. Ebenfalls durch eine 1,3-dipolare Cycloreversion werden die Diene in Gleichung (35) erklärt [203b], die allerdings nur in

kleinen Anteilen auftreten (8 bzw. 4%). Von FRANCK-NEUMANN



(35)

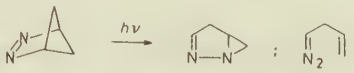
wurde eine Fülle von Reaktionen dieses Typs beschrieben [244], durch die man auf elegante Weise von leicht zugänglichen Diazoalkanaddukten (Pyrazole, Pyrazoline) zu strukturell ganz anderen Diazoverbindungen und schließlich zu den entsprechenden Carbenen gelangt (Gl. 36).



(36)

171 172

Diazoalkane der Art 172 zeigen bisweilen ein ganz eigenartiges Reaktionsverhalten. Sie neigen zu sogenannten 1,1-Cycloadditionen, d.h. das Diazofragment reagiert mit seinem terminalen Stickstoff in nitrenartiger Weise. So fand DOUGHERTY [246] bei der triplettsensibilisierten Bestrahlung von 173 den Hetero-



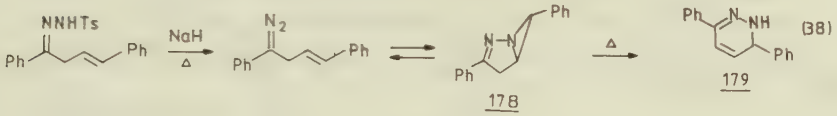
173 174 175

cyclus 174, für dessen Entstehung er eine Cycloreversion zu 175 mit anschließender nitrenartiger Addition verantwortlich machte. Eine ähnliche Reaktion war bei Tieftemperaturphotolysen von Pyrazolinen schon früh gefunden worden, die Produkte sind aber bei Raumtemperatur häufig instabil [250,251,252]. Auch ADAM fand unter vergleichbaren Bedingungen eine Anzahl analoger Photoprodukte [245] (Gl. 37), schließt aber andere Bildungsmechanismen als den über das Cycloreversionsprodukt

nicht aus.

(37)

MUKAI [247] und PADWA [248] erzeugten solche Diaza [n.1.0] bicyclen (n = 2, 3, 4), allerdings aus Diazovorstufen, die sie aus Tosylhydrazonen mit Natriumhydrid erzeugten [249,68,69] (Gl. 38).



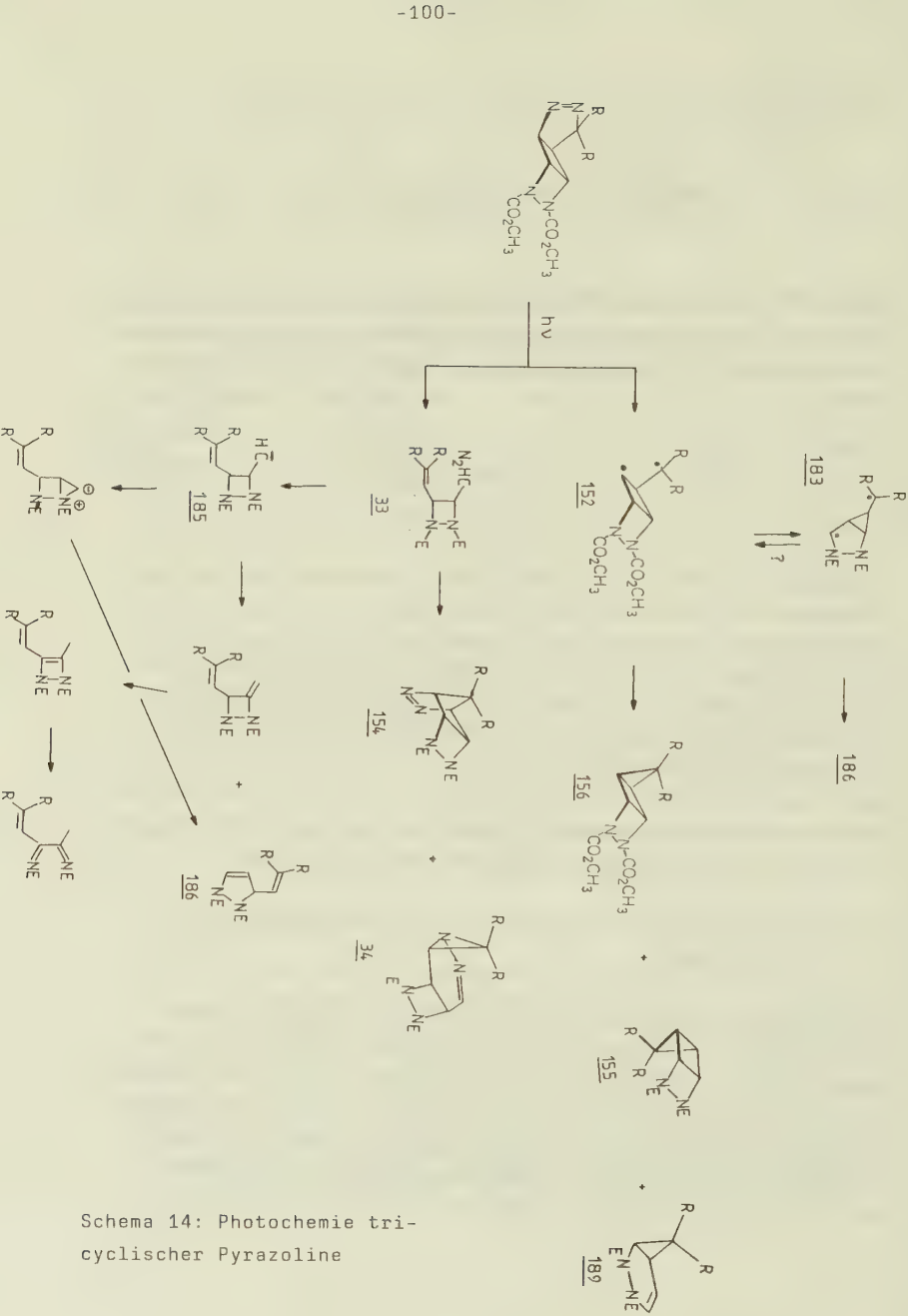
(38)

178 179

Besonders interessant erscheint die Ringerweiterung des Aziridinderivats 178 zum Pyridazin 179. Sowohl über die 1,1-Cycloaddition als auch über die Ringerweiterung existieren noch keine einheitlichen mechanistischen Vorstellungen. Die letztgenannten Reaktionen wurden erst in den letzten Jahren gefunden und eröffnen wieder einmal neue Perspektiven auf dem Gebiet der Azoalkanphotolysen.
Die aufgelisteten Literaturergebnisse zeigen, daß man bei der Photolyse der tricyclischen Pyrazoline 112, 120, 121 und 123 durchaus auch mit unerwarteten Befunden rechnen muß.

5.2.1 Photolyse des Pyrazolins 120 und Strukturaufklärung der Produkte

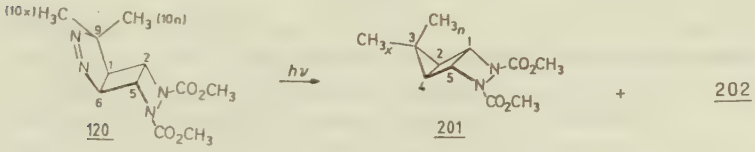
Die Strukturaufklärung der Photolyseprodukte der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten tricyclischen Pyrazoline soll exemplarisch an Hand von 120 beschrieben werden. Die Übertragbarkeit der für diese Molekel erhaltenen Befunde auf die übrigen Pyrazoline 112, 113, 121, 123 und 124 soll im nächsten Abschnitt (5.3) geprüft und abgehandelt werden. Gemäß den erwähnten Literaturergebnissen sollte man bei der Bestrahlung



Schema 14: Photochemie tricyclischer Pyrazoline

von 120 die in Reaktionsschema 14 (s. S. 100) mit ihren Entstehungswegen aufgelisteten Produkte erwarten.
Dieses Schema enthält bei weitem noch nicht alle möglichen Isomeren; beim Übergang vom bicyclischen zum tricyclischen Pyrazolin sind wesentlich mehr Reaktionsprodukte denkbar und müssen bei den Strukturvorschlägen berücksichtigt werden. Eventuelle Folgeprodukte der Hausane sind nicht aufgeführt.

Um die Vielfalt der möglichen Photofolgereaktionen einzuengen, wurde die Photolyse von 120 zunächst bei Wellenlängen um V25 320 nm ausgeführt, um ausschließlich den Azochromophor anzuregen. Da der betreffende Übergang verboten ist [224], ergaben sich auch für kleine Mengen relativ lange Bestrahlungszeiten.



120 201 202

Nach Ende der Reaktion konnte in quantitativer Ausbeute (keine Polymerenbildung) ein Produktgemisch aus zwei Komponenten isoliert werden, welches sich säulenchromatographisch trennen ließ. Die nach Reinigung in kleinerem Anteil (42%) erhaltene Substanz erwies sich anhand der "symmetrischen" ^{1}H-und ^{13}C-NMR-Spektren als das gesuchte Hausan 201, die Struktur von 202 widersetzte sich zunächst einer Klärung. Es ist aber durch Vergleich mit dem Rohspektrum sofort nach der Bestrahlung auszuschließen, daß sich 202 durch katalytische Wirkung des Säulenmaterials gebildet hat.
Abbildung 35 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Tricyclus, wieder finden sich die für anti-Hausane typischen dublettartigen Signale für die Cyclobutanprotonen (s. Abschn. 4.2). Auch die ^{13}C-NMR-Daten stützen die Struktur.
Die Zuordnung der beiden Methylresonanzen (δ = 14.63 ppm : endo; δ = 23.60 ppm: exo) stützt sich auf folgende Argumentation:

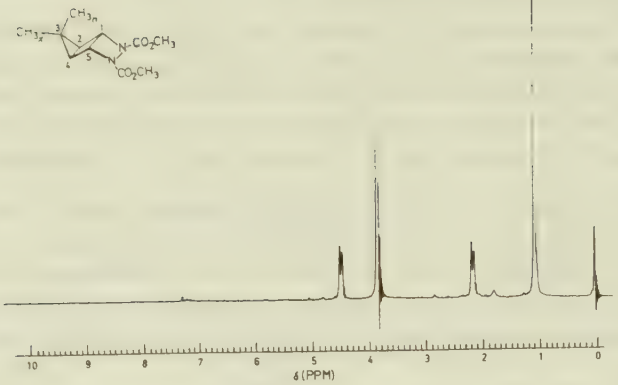


Abb. 35: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 201

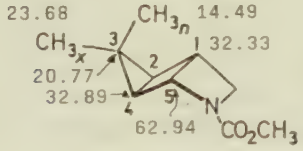
δ = 1.08 ppm (s; 6H; CH_3, endo u. exo)
δ = 2.14 ppm ("d"; 2H; H2,4)
δ = 3.80 ppm (s; 6H; OCH_3)
δ = 4.46 ppm ("d"; 2H; H1,5)

^{13}C-NMR-Daten (25.2 MHz):

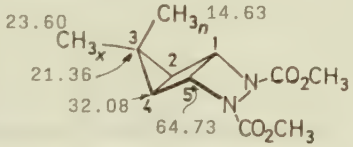
δ = 14.63 ppm (q; ^{1}J= 126 Hz; CH_{3n})
δ = 21.36 ppm (bs; C3)
δ = 23.60 ppm (qsext; ^{1}J= 123 Hz; CH_{3x})
δ = 32.08 ppm (dm; ^{1}J= 180 Hz; C2,4)
δ = 53.21 ppm (q; ^{1}J= 148 Hz; OCH_3)
δ = 64.73 ppm (dq; ^{1}J= 169 Hz; C1,5)
δ =160.12 ppm (C=O)

die hochfeldrigere wird wegen eines hier sicher wirksamen γ-Effektes der C-Atome C1 und C5 der endo-Methylgruppe zuzuschreiben sein, bei der strukturell ähnlichen Verbindung 201a konnten die in nachfolgender Zusammenstellung gezeigten Werte bewiesen werden [141]. Die Feinstruktur der exo-Methyl-Resonanz in 201 hat Sextettstruktur, was für die angenommene Stereochemie dieser Gruppe spricht: die cis-^{3}J(C,H)-Kopplung fin-

det zu den Wasserstoffen H2 und H4 günstigere Diederwinkel vor als die Kopplung C(endo)-H2,4 ($^3J_{trans}$ im Dreiring). Zusammen mit der endo-Methylgruppe sind für C-exo fünf ^{3}J-Kopplungspartner mit etwa vergleichbarer Kopplungskonstante vorhanden. Die endo-ständige Methylgruppe erscheint als reines Quartett.

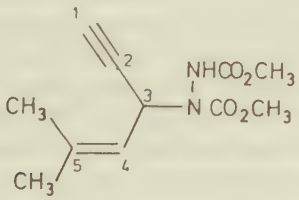


201a



201

Größere Schwierigkeiten bereitete die Ermittlung der Struktur des zweiten Photoprodukts der Photolyse, 202, sie konnte aber durch ausführliche ^{13}C-NMR-Untersuchungen aufgeklärt werden und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.
Da sich die kernresonanzspektroskopischen Daten mit keinem der in Schema 14 gezeigten, potentiellen Photoprodukten von 120 vereinbaren ließen, wurde zunächst durch Single-frequency-off-resonance(SFORD)-technik eine Korrelation verknüpfter ^{1}H- und ^{13}C-Atome gesucht. Nach Berücksichtigung aller auswertbaren ^{3}J- und ^{2}J-Kopplungskonstanten des ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums erschien folgende Atomverknupfung für 202 am wahrscheinlichsten:



Die Abbildung 36 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 202. Typisch

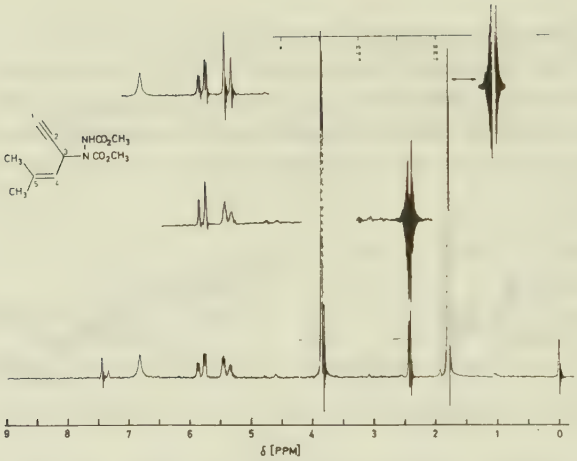


Abb. 36: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 202 ($CDCl_3$; die beiden Teilspektren zeigen Entkopplungsexperimente)

δ= 1.78 ppm (d; 6H; CH_3-Grp.; $J_{all.}$= 1 Hz)
δ= 2.92 ppm (d; J= 2.2 Hz; H1)
δ= 3.82, 3.84 ppm (2s; 6H; OCH_3)
δ= 5.38 ppm (dsept; H4; $J_{3,4}$= 8.8 Hz; $J_{all.}$=1Hz)
δ= 5.81 ppm (dd; H3; J= 2.2 u. 8.8 Hz)
δ= 6.8 ppm (Bande; NH)

für Acetylenderivate sind die chemische Verschiebung und die ^{4}J-Kopplungskonstante (2.2 Hz) des Wasserstoffatoms H1. Die durch sechs allylständige Protonen bedingte Aufspaltung von H4 zum Septett (dsept) ist in gespreizten Aufnahmen sichtbar. Die Entkopplungsexperimente in Abbildung 36 zeigen die Veränderung der beiden AB-Teilspektren für H3 und H4. Bei Einstrahlen in die isochronen Methylresonanzen wird die Allylkopplung zu H4 unterbunden und das rechte Teilspektrum des AB-Systems erscheint als scharfes Dublett mit der Kopplungskonstanten von 8.8 Hz.

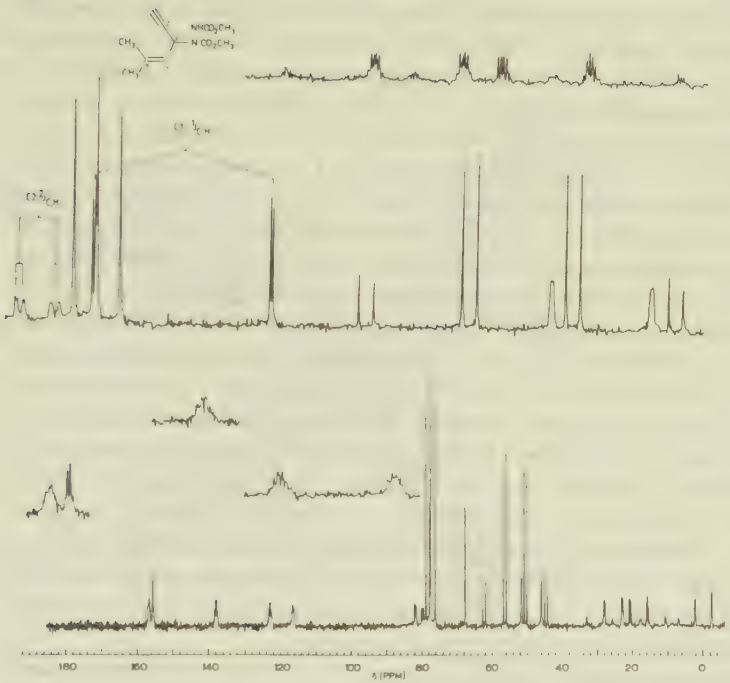


Abb. 37: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 202($CDCl_3$; ^{1}H-gekoppelt; Teilspektren: 5-fache Dehnungen)

δ= 18.3 ppm (qdq; ^{1}J=127 Hz; ^{3}J=4 u. 8 Hz; CH_3, trans zu H4)

δ= 25.5 ppm (qdq; ^{1}J=127 Hz; ^{3}J=4 u. 6.5 Hz; CH_3)

δ= 48.7 ppm (bd; ^{1}J= 144 Hz; C3)

δ= 53.7, 52.8 ppm (2q; ^{1}J= 148 Hz; OCH_3)

δ= 72.4 ppm (dd; ^{1}J= 251 Hz; ^{3}J= 3.5 Hz; C1)

δ= 80.5 ppm (ddd; ^{2}J= 50 u. 2 Hz; ^{3}J=10 Hz; C2)

δ= 119.2 ppm (dm; ^{1}J=162 Hz; C4)

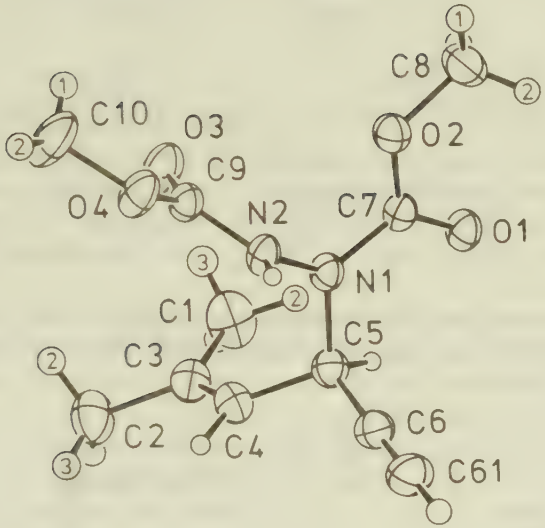
δ= 137.7 ppm (bs; C5)

δ= 155.4, 156.5 ppm (2bs; C=O)

Die Abbildung 37 zeigt das ^{1}H-gekoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von 202 , welches den ersten Hinweis auf Vorliegen einer Acetylenstruktur lieferte, nämlich die sehr große ^{1}J-Kopplungskonstante an C1. Lediglich in Blausäure findet sich eine noch größere ^{1}J-Kopplungskonstante (269 Hz [66]) als in Acetylenen. In diesen Rahmen paßte dann auch das Signal mit einer 50-Hertz-Aufspaltung (C2), die für ^{1}J-Kopplungen zu klein war und so nur als ^{2}J-Kopplung eines Acetylenkohlenstoffs anzusprechen war. Weiterhin war auffällig, daß die umgelagerte Verbindung nur drei Methingruppen besitzt und offensichtlich eine N-H-Funktion, was dem IR-Spektrum zu entnehmen war. Das Vorliegen einer olefinischen Doppelbindung des angegebenen Substitutionsmusters erschien aufgrund der zwei tieffeldrigen Kohlenstoffresonanzen im ^{13}C-NMR-Spektrum wahrscheinlich. Eines der Entkopplungsexperimente belegt die Struktur des Doppelbindungsfragments: das Einstrahlen einer Protonenfrequenz nahe der der Methylgruppen (1.4 ppm) läßt im ^{13}C-Spektrum die Struktur der Methylkohlenstoffsignale zum Dublett von Quartetts werden, d. h. die ^{3}J-Kopplung zur anderen Methylgruppe ist jeweils verschwunden. Die noch vorhandene, reduzierte ^{3}J-Kopplung ist deshalb noch so groß, weil die Entkopplerfrequenz weit von der H4-Resonanzfrequenz entfernt ist (5.38 ppm).
Nachdem massenspektroskopisch und mit Hilfe der Elementaranalyse sichergestellt war, daß der Pyrazolinstickstoff im Photoprodukt nicht mehr enthalten war, erschien die offenkettige Struktur für 202 als die wahrscheinlichste, obwohl man so etwas nicht erwartet hätte und in der Literatur keine vergleichbare Photoreaktion überliefert ist.

5.2.2 Röntgenstrukturanalyse von 202

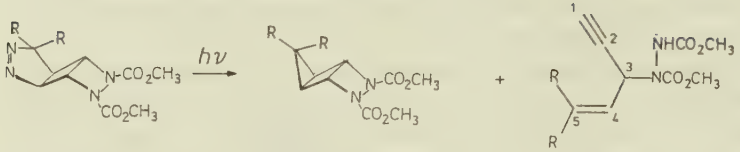
Die Bezifferungsweise des umseitig abgebildeten ORTEP-Plots weicht von der bisherigen ab! Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel finden sich im Anhang VI.



ORTEP-Plot von 202

202 stellt ein typisches "biplanares" Hydrazin [26] dar, welches planare Stickstoffatome besitzt und dessen einsame Elektronenpaare reinen p-Charakters orthogonal stehen.

5.3.1 Photolyse von 112 und 123



R=H:	112	203	204
R=Ph:	123	147	206

Die Bestrahlung von 112 unter den gleichen Bedingungen wie bei 120 beschrieben lieferte ein äquimolares Gemisch der Produkte
V26 203 und 204, nach der Chromatographie lag ein Verhältnis von
V27 45 : 55 vor. Bei der Photolyse von 123 konnten nach der Reinigungsoperation 59 % der Hausan- und 41 % der Acetylenverbindung isoliert werden.

Abbildung 38 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 203 mit drei Entkopplungsexperimenten, die die vorgeschlagene Struktur stützen.

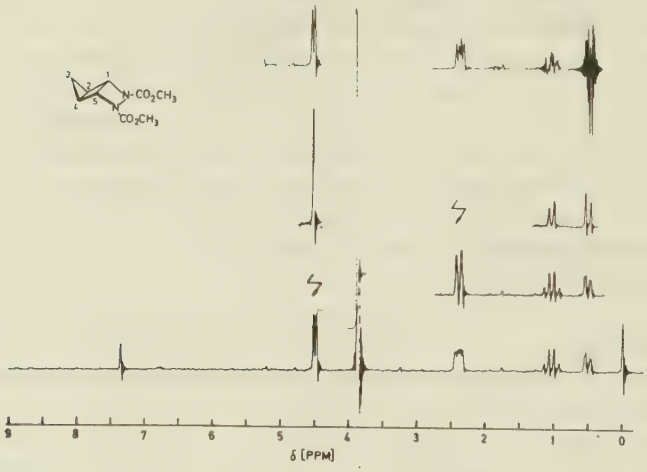
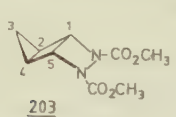


Abb. 38: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 203 ($CDCl_3$)
Legende siehe nächste Seite

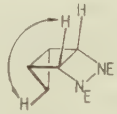
Legende zu Abb. 38:

δ = 0.50 ppm (dt; H3n; $J_{n,x}$ = 6.2 Hz; $J_{3n,2}$ = 1.4 Hz)
δ = 1.02 ppm (q; H3x; $J_{n,x} = J_{x,2/4}$ = 6.2 Hz)
δ = 2.47 ppm (m; 2H; H2,4)
δ = 3.90 ppm (s; 6H; OCH_3)
δ = 4.48 ppm ("d"; 2H; H1,5)

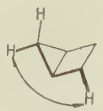
Die anti-Konfiguration des vorliehenden Hausans wird bestätigt durch die nicht vorhandene W-Kopplung des Protons 3x zu den



203



162



160

Protonen H1,5, die bei entsprechender Geometrie solcher Hausane (z. B. 160 [239]) deutlich sichtbar ist (s. a. S. 93). Ferner ist wieder die für symmetrische, transsubstituierte Cyclobutanderivate typische Pseudodublettform des H1/H5-Signals vorhanden, die durch die negative "cross-ring"-Kopplung (H,H) zustande kommt. Entkopplung von H3n führt zu einem Dublett dieser "Pseudodubletts".
Die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die Symmetrie der Verbindung.

δ = 8.16 ppm (dd; ^1J(C,H)= 159 Hz; C3; höhere Ord.)
δ = 20.17 ppm (dm; ^1J= 184 Hz; C2,4)
δ = 53.32 ppm (q; ^1J= 148 Hz; OCH_3)
δ = 66.63 ppm (dm; ^1J = 169 Hz; C1,5)
δ =159.96 ppm (C=O)

Die Zuordnungen sind durch selektive Entkopplungen der Diazetidinprotonen bewiesen. Auffällig ist die stark unterschiedliche Multiplizität der Gerüstkohlenstoffe im ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum. So erscheint C1/C5 als Dublett von Multipletts (ca. 12 Linien), C3 jedoch als scharfes Doppeldublett (höhere Ordnung, C3 ist der X-Teil eines ABX-Systems,daher keine Triplettierung; ^{3}J-Kopplung sehr klein). Dies liegt da-

ran, daß C1 und C5 für eine ^{3}J-Kopplung zu H3 einen recht günstigen Diederwinkel von nahezu 180° aufweisen, C3 aber zu den einzigen ^{3}J-Kopplungspartnern einen solchen von etwa 90°.
Die Dubletts der Kohlenstoffatome 2 und 4 bestehen aus je sechs Linien, Fernkopplungen sind nicht eindeutig zu entnehmen, möglicherweise bestimmen Effekte höherer Ordnung das Aufspaltungsbild.

Abbildung 39 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Acetylenderivats 204.

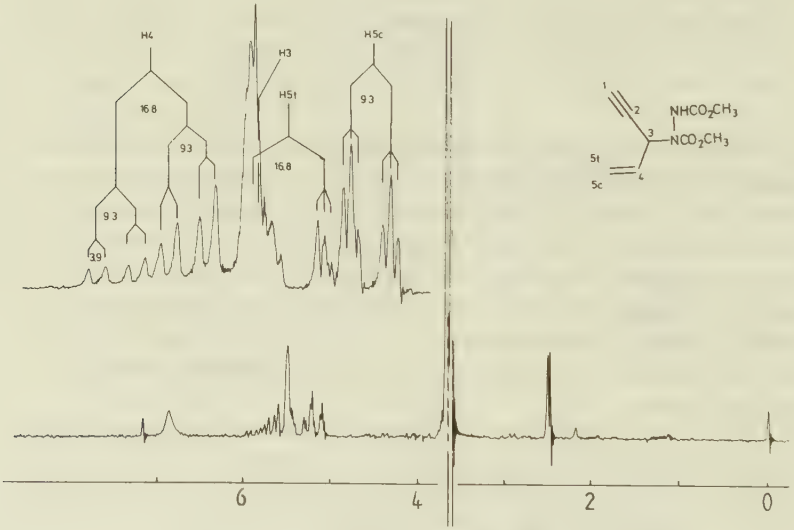


Abb. 39: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 204 ($CDCl_3$)

δ = 2.60 ppm (d; $J_{1,3}$ = 2.2 Hz; H1)
δ = 3.75, 3.80 ppm (2s; 6H; OCH_3)
δ = 5.35 ppm (dt; H5c; $J_{5c,5t}$ = $J_{3,5c}$ = 1.8 Hz; $J_{5c,4}$ = 9.3 Hz; H5c)
δ = 5.58 ppm (dt; $J_{5t,4}$ = 16.8 Hz; $J_{5t,3}$ = 1.8 Hz; H5t)
δ = 5.68 ppm (m; H3)
δ = 6.00 ppm (ddd; $J_{3,4}$ = 3.9 Hz; $J_{4,5c}$ = 9.3 Hz; $J_{4,5t}$ = 16.8 Hz; H4)

Die Tatsache, daß H3 unter dem Signalwald bei 5.6 ppm verborgen liegt, wird durch Einstrahlen der H1-Frequenz bestätigt.

Auch in den ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten zeigt sich die Verwandtschaft von 204 mit 202:

δ = 52.93, 53.88 ppm (2q; ^{1}J = 149 Hz; OCH_3)
δ = 52.90 ppm (d; ^{1}J(C,H) = 150 Hz; C3)
δ = 75.13 ppm (dd; ^{1}J =252 Hz, ^{3}J = 3 Hz; C1)
δ = 77.71 ppm (d; ^{2}J ca. 45 - 50 Hz;C2, von $CDCl_3$-Signalen überlagert)
δ =119.15 ppm (t; ^{1}J = 160 Hz; C5)
δ =131.60 ppm (d; ^{1}J = 167 Hz; C4)
δ =155.51, 156.30 ppm (C=O)

Abbildung 40 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 206

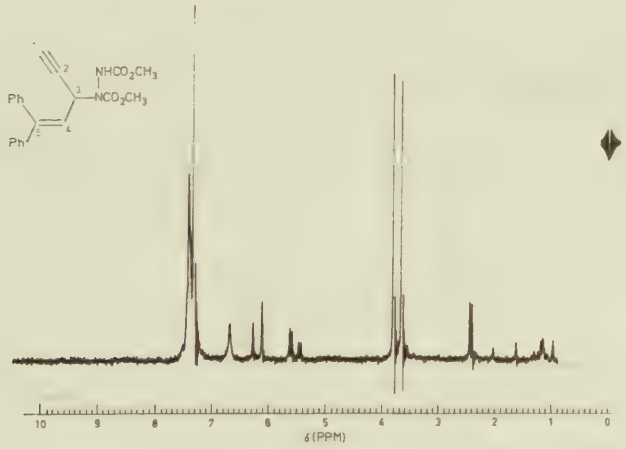
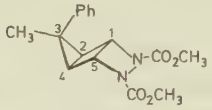


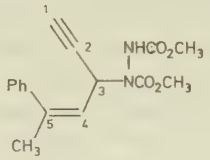
Abb. 40: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 206 ($CDCl_3$)
δ = 2.42 ppm (d; $J_{1,3}$ = 2.4 Hz; H1)
δ = 3.62, 3.80 ppm (2s; OCH_3)
δ = 5.54 ppm (dd; $J_{3,4}$ = 9.4 Hz; H3)
δ = 6.20 ppm (d; $J_{3,4}$ = 9.4 Hz; H4)
δ = 7.20 - 7.50 ppm (10 H; aromat. H)
δ = 6.65 ppm (NH)

Die spektroskopischen Daten des Hausans 147 wurden bereits in Abschnitt 4.2 erläutert.

5.3.2 Photolyse des unsymmetrisch substituierten Pyrazolins 121



207



208

V28 Interessanterweise lieferte die Photolyse von isomerenreinem 121 jeweils nur ein Hausan- und ein Acetylenderivat (wahrscheinlich 208), welche sich wieder chromatographisch trennen ließen. Die Struktur des Hausans 207 wird durch NMR-Untersuchungen belegt. Abbildung 41 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrums von 207.

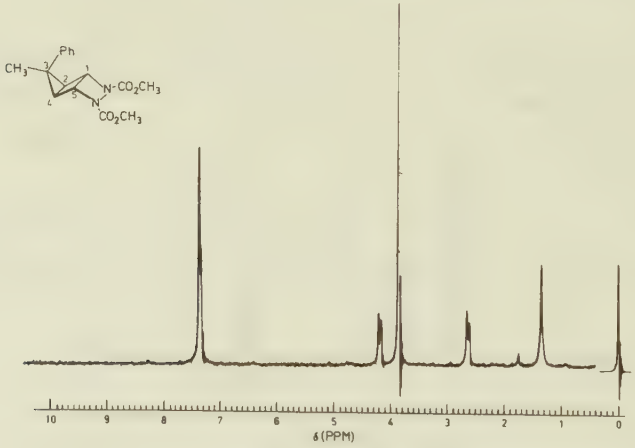


Abb. 41: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 207 ($CDCl_3$)

δ = 1.35 ppm (s; 3H; CH_3-exo)

δ = 2.64 ppm ("d"; H2,4)

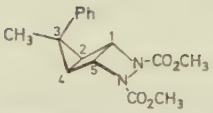
δ = 3.82 ppm (s; 3H; OCH_3)

δ = 4.20 ppm ("d"; H1,5)

δ = 7.35 ppm (bs; 5 aromat. H)

Der Beweis der exo-Ständigkeit der Methylgruppe am "Dach" des Hausans 207 folgt aus dem Vorhandensein einer $^3J(C,H)$-Kopplung ihres C-Atoms zu den Wasserstoffen 2 und 4 im ^{13}C-NMR-Spektrum, die bereits bei 201 (s. Abschn. 5.2.1) als Zuordnungshilfe benutzt wurde. Die endo-ständige Methylgruppe in 201 zeigte diese Kopplung nicht, was aufgrund des ungünstigen Diederwinkels plausibel erscheint.

^{13}C-NMR-Daten von 207:



δ = 25.21 ppm (qt; $^1J(C,H)$ = 130 Hz; ^3J = 3 Hz; CH_3-exo)

δ = 32.16 ppm (s; C3)

δ = 33.06 ppm (dm; ^1J = 186 Hz; C2,4)

δ = 53.34 ppm (q; ^1J =149 Hz; OCH_3)

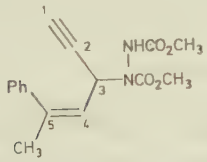
δ = 65.29 ppm (ddt; ^1J = 168 Hz; ^3J = 4 Hz; ^2J = 2-3 Hz; C1,5)

δ = 126.99, 128.55(2C), 128.80(2C), 138.25 ppm (aromat. C)

δ = 160.05 ppm (C=O)

Die Diazetidinkohlenstoffe zeigen wieder "cross-ring"-Kopplungen.

Nachfolgend sind die kernresonanzspektroskopischen Daten des Acetylenderivats 208 aufgeführt, welches bei der Photolyse von isomerenreinem 121 entsteht.



^1H-NMR (60 MHz; $CDCl_3$): δ = 2.05 ppm (d; $^4J_{all.}$ = 1.4 Hz; CH_3)

δ = 2.38 ppm (d; J =2.2 Hz; H1)

δ = 3.60, 3.76 ppm (OCH_3)

δ = 5.32 ppm (dd; ^3J = 9.6 Hz; ^4J=2.2 Hz;H3)

δ = 5.82 ppm (dq; J = 1.4 u. 9.6 Hz; H4)

δ = 6.8 - 6.9 ppm (NH)

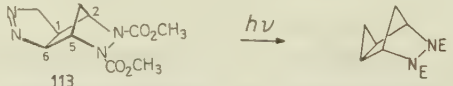
δ = 7.10 - 7.40 ppm (5 aromat. H)

^{13}C-NMR (25.2 MHz; $CDCl_3$): δ =25.45(CH_3),49.88(C3),52.29,53.44 (OCH_3),73.04(C1), 80.35(C2), 120.90(C4), 140.11(C5),141.50, 128,11, 127.43,127.29(aromat. C),154.96,156.53 ppm (OCH_3)

Ein ^1H-gekoppeltes Spektrum konnte aus Substanzmangel nicht aufgenommen werden; die Zuordnungen stützen sich auf eine Off-Resonance-Aufnahme.

Photolysiert man ein Gemisch der beiden stereoisomeren Pyrazoline 121 und 122, so erhält man ein nicht trennbares Gemisch aus zwei Hausanen und zwei Acetylenen. Das zu 207 isomere Hausan 207n unterscheidet sich spektroskopisch von ersterem durch tieffeldrigere Resonanz der Protonen H1 und H5 (4.70 vs. 4.20 ppm).

5.3.3 Photolyse des Pyrazolins 113



113 97

Die Photolyse des den bisher behandelten Pyrazolinen struk-
V29 turell doch sehr ähnlichen, literaturbekannten 113 ergab ausschließlich und in quantitativer Ausbeute das ebenfalls literaturbekannte Cyclopropanderivat 97 [200,201]. Dies deutet darauf hin, daß wenigstens in einem der mechanistischen Schritte (s. Abschn. 5.5) zu den beschriebenen Acetylenderivaten die zusätzliche Spannung des Diazetidinrings (oder des Bicyclus) oder seine besonderen elektronischen Eigenschaften benötigt werden.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von 97 sind temperaturabhängig. Vom Vierring zum Fünfringbiscarbamat ändert sich die Hybridisierung der Hydrazinstickstoffe so sehr zur Planarität, daß die N-CO-Rotation deutlich gehindert ist ($\Delta G^{\neq} = 13 \pm 1$ kcal/mol). Im Vierring ist der langsamste dynamische Prozess die N-Inversion, deren Aktivierungsschwelle aber so niedrig liegt (< 10 kcal/mol), daß Raumtemperaturspektren davon nicht beeinträchtigt werden. Da die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindung noch nicht literaturbekannt sind, wurden entsprechende Messungen durchgeführt.

δ = 4.63 ppm (dd; ^{1}J = 160 Hz; C3; höhere O.)
δ = 13.55 ppm (dm; ^{1}J = 176 Hz; C2,4)

δ = 26.88 ppm (ddt; ^1J = 138 Hz; ^3J = 4Hz; C8)
δ = 53.08 ppm (q; ^1J = 147 Hz; OCH_3)
δ = 61.90 ppm (bd; ^1J = 163 Hz; C1,5)
δ = 158.58 ppm (C=O)

5.3.4 Photolyse des Diazofluorenaddukts 124

Die Photolyse des Pyrazolins 124 ergab sensibilisiert und unsensibilisiert ausschließlich das Hausan 148 (s. Abschn. 4.2)

5.4. Abwandlung der Bestrahlungsbedingungen

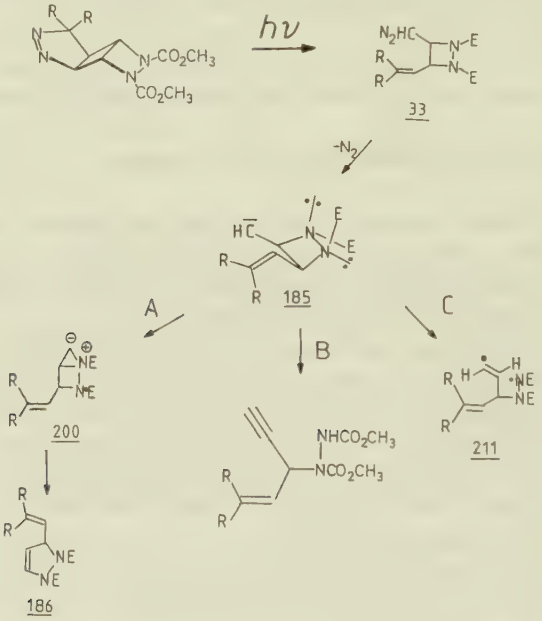
Die beschriebene Photoreaktion ist auch in anderen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Chloroform durchführbar, es entstehen dabei aber viel Polymerprodukte. Tolerierung von Sauerstoff während der Reaktion hat den gleichen Effekt.
Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe mit Quarzglasapparatur ändert an der Produktverteilung wenig. Werden aber unter diesen Bedingungen Triplettsensibilisatoren wie Aceto- oder Benzophenon zugesetzt, so scheint neben dem jeweiligen Hausan- und Acetylenderivat und viel polymerem Material eine weitere Substanz zu entstehen, der möglicherweise die Struktur 34 (s. Schema 14, S. 100) zuzuordnen ist. Mit den üblichen chromatographischen Methoden war diese Verbindung aber nicht rein zu isolieren, d. h. sie zersetzte sich entweder auf der Säule oder blieb auf ihr "kleben".

5.5 Mechanistische Betrachtungen (s. Schema 14, S. 100)

Der Weg zu den Hausanen dürfte über das Diradikal 152 ablaufen, die im Fall 121 → 207 beobachtete Stereospezifität steht im Einklang mit anderen photochemischen Stickstoffeliminierungen an Pyrazolinen [241]. Für die überraschende Umlagerung zu den Acetylenderivaten finden sich in den zahlrei-

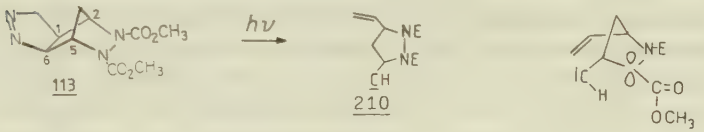
chen älteren und neueren Übersichtsarbeiten und Fortschrittsberichten keine Analogien [253].

Die ersten Schritte dieser Reaktionssequenz dürften mit Sicherheit eine 1,3-dipolare Cycloreversion zu 33 mit nachfolgender Stickstoffeliminierung zum Carben 185 sein. Danach sind drei Folgereaktionspfade denkbar:



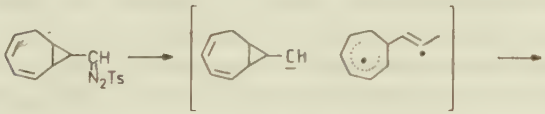
Weg A steht für einen elektrophilen Angriff des Carbenzentrums auf das stark pyramidale einsame Elektronenpaar mit der Bildung eines zwitterionischen Hausans 200, welches sich aber unter Spaltung der gespannten Dreiringbindung und der Rückbildung des einsamen Elektronenpaars zum Diazacyclopenten 186 reorganisieren sollte. Dieses wird aber nicht gefunden, ein vernünftiger Mechanismus von 186 oder 200 zum Acetylen, der eine Wasserstoffwanderung involvieren muß, ist nicht denkbar.

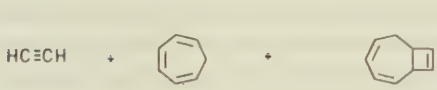
Somit scheidet Möglichkeit A aus.
Der Weg B beinhaltet eine direkte Wasserstoffübertragung (möglicherweise als Proton) auf das pyramidale und "verfügbare" einsame Elektronenpaar, gleichzeitig müßte die Rückbildung desselben aus der C-N-Bindung erfolgen. Dieser Weg erscheint nicht ausgeschlossen, er könnte von der starken Pyramidalität [272] des Diazetidinstickstoffs profitieren, die im



113 210

nächsthöheren homologen Biscarbamat, dem Fünfring, weit weniger gegeben ist (s. Kap. 7): das einsame Elektronenpaar hat hier mehr p-Charakter [26], steht besser mit der Carbonylgruppe in Konjugation (höhere Rotationsbarriere als im Vierringhydrazin) und ist somit weniger basisch. Dies würde mit dem experimentellen Befund in Einklang stehen, daß diese Fragmentierungsreaktion beim Pyrazolin 113 (Fünfringbiscarbamat) nicht gefunden wird. Falls das Carben 210 bei dessen Bestrahlung überhaupt gebildet wird, reagiert es offenbar ausschließlich unter Dreiringbildung.
Der Weg C schließlich ist zu formulieren über das Diradikal 211, dessen Literaturanalogie in Gleichung (39) formuliert ist [254].

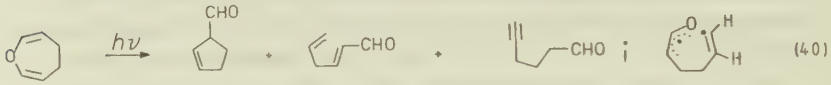




254)

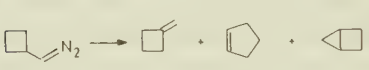
(39)

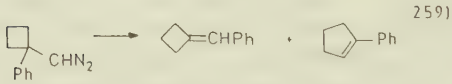
In einer anderen Photoreaktion wird ein ähnliches Intermediat formuliert (Gl. 40) [271], welches dann ebenfalls via H-Wanderung zum Acetylenderivat weiterreagiert.



(40)

Fragmentierungsreaktionen zu Acetylenderivaten sind zwar bei Cyclopropylcarbenen [255,256,257] literaturbekannt, bei Cyclobutylcarbenen wird aber ausschließlich Ringerweiterung



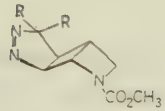


gefunden [258,259].

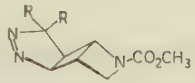
Es sei nochmals darauf hingewiesen,daß sich Produkte "normaler" Carbenstabilisierungsreaktionen wie 186 o. ä. (s. Schema 14, S. 100) bei der beschriebenen Photoreaktion der tricyclischen Pyrazoline nicht finden, es bilden sich quantitativ das jeweilige Hausan- und Acetylenderivat.

Es läßt sich auch keine Aussage darüber machen, wann im Verlauf der Reaktion die angeregte Hyperfläche verlassen wird und ab wann eine Grundzustandsreaktion stattfindet.

Diese Folgereaktion eines Carbens scheint auf die Anwesenheit eines Diazetidinrings angewiesen zu sein, denn bei der Photolyse der strukturell ähnlichen Pyrazoline 214 und 215 [141]



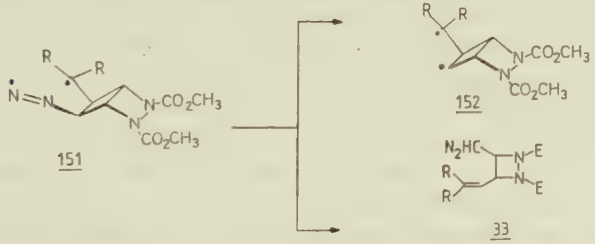
214



215

entstehen zwar außer den Hausanen eine Reihe weiterer Produkte, ein analoges Acetylenderivat ist aber nicht dabei [141]!
Es ist noch nicht gelungen, postulierte Intermediate der beschriebenen Reaktion abzufangen, beispielsweise das Carben 185 durch Methanol oder Eisessig. Auch die Zugabe des exzellenten Dipolarophils Tetracyanethylen (um Diazozwischenstufen abzufangen) blieb erfolglos. Offenbar ist die intramolekular verlaufende Wasserstoffverschiebung so schnell, daß intermolekulare Prozesse nicht konkurrieren können.

Die Tatsache,daß sich Fluorenyl- und Diphenylpyrazolin (124, 123) in ihrer Photoreaktivität so deutlich unterscheiden, könnte für einen Verlauf sowohl der Stickstoffeliminierung zum Diradikal als auch der dipolaren Cycloreversion über ein Diazenylradikal 151 [222] sprechen. Folgende Überlegung verleitet zu dieser Annahme: entscheidend ist die Bildung des Radi-



151 152 33

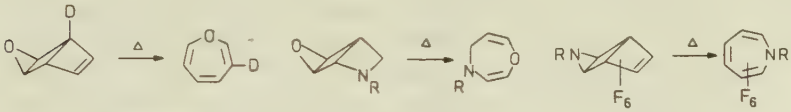
kalzentrums an C9, dieses ist bei Fluorenylsubstitution langlebiger und stabiler als bei Diphenylsubstitution. Ein Diazenylradikal hätte immer noch die Möglichkeit, sowohl zur Diazoverbindung 33 als auch zum Diradikal 152 weiterzureagieren, möglicherweise in Abhängigkeit von der Stabilisierung am Radikalzentrum C9. Ist das Radikal gut stabilisiert, so dominiert die Stickstoffextrusion zum Diradikal 152 mit dem

entsprechenden Hausan als Folgeprodukt. Ist es weniger langlebig, so kann eine Folgereaktion zum Diazoalkan 33 konkurrieren , die noch dazu von freiwerdender Ringspannung profitiert.
Würde bereits im ersten Schritt endgültig entschieden, ob Stickstoff die Molekel "in einem Schritt" verläßt oder ob eine wohl ziemlich konzertierte 1,3-dipolare Cycloreversion stattfindet, findet man keinen Grund, warum beim Fluorenylpyrazolin 124 ausschließlich der erste Weg beschritten wird.

6. THERMOLYSEN DER TRICYCLISCHEN HAUSANE 201, 203, 147 UND 148

6.1 Allgemeine Betrachtungen

Die durch die beschriebene Synthesesequenz erzeugten tricyclischen Hausane sollen nun in Hinsicht auf ihr thermisches Verhalten untersucht werden. Die wenigen literaturbekannten Heterotricyclen (s. Einleitung) valenzisomerisieren leicht zu

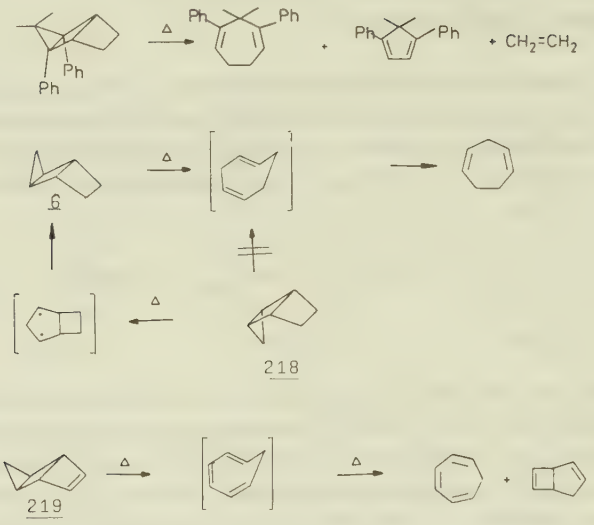


Lit.[261)] Lit.[273)] Lit.[65)]

den entsprechenden Monocyclen, wie dies auch bei den carbocyclischen Tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptanen überwiegend geschieht. Eine wesentliche Triebkraft für diese Reaktion ist das Freiwerden beträchtlicher Spannungsenergie. Solche Tricyclen besitzen nach BENSON [7)] eine solche von etwa 75 bis 80 kcal/mol. Sie ist aber besonders bei Kleinringverbindungen mit mehreren Heteroatomen sehr schwer abzuschätzen; so ist im Fall der Diazetidine auch die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare zu berücksichtigen (s. Einleitung). Besonders komplex ist die Situation bei cyclischen Hydrazinen mit Akzeptorsubstituenten, die normalerweise eine "biplanare" Konfiguration bevorzugen [26)], wobei sich die N-N-Bindung so verdrillt, daß die weitgehend p-hybridisierten einsamen Elektronenpaare etwa orthogonal stehen. Dies ist im Vierring aus geometrischen Gründen nicht möglich, das Hydrazinfragment muß eine starke Pyramidalisierung der Stickstoffatome in Kauf nehmen [272)], worunter die Konjugationsfähigkeit mit den Akzeptorsubstituenten leidet. Diese Tatsache sollte den Energiegehalt solcher Vierringhydrazine im Vergleich zum Carbocyclus steigern.

Bei polycyclischen Kohlenwasserstoffen verlaufen Ringöffnungen nach durchaus unterschiedlichen Mechanismen [5,260)] wie nach-

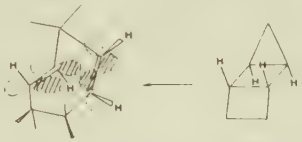
folgendes Schema illustriert:



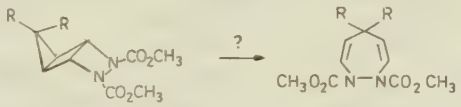
Schema 15: Ringöffnungen carbocyclischer Tricycloheptanderivate

Die vier genannten Fälle sind mechanistisch sehr gründlich untersucht worden, was man für die Heteroanaloga nicht behaupten kann. Besonders überraschend ist die Tatsache, daß die anti-Tricyclen 6 und 219 in konzertierter Manier reagieren, während die entsprechenden syn-Gebilde über ein 1,3-Diradikal zunächst in die anti-Isomeren übergehen, also nicht direkt den Siebenring ergeben. W. R. ROTH [5] vergleicht diese Reaktion mit der konrotatorischen Ringöffnung von Cyclobutenen: er betrachtet das Hausan als ein "Homocyclobuten", das aufgrund der Größe des entstehenden Rings "gerade noch" konrotatorisch zu einem cis,trans-Dien öffnen kann. Die ungünstigen Verhältnisse in einem solche Gebilde werden in Kauf genommen, da das Edukt, der anti-Tricyclus, für eine symmetrieerlaubte

$[\sigma_s^2+\sigma_a^2]$-Reaktion günstige geometrische Voraussetzungen aufweist: wenn man den entstehenden Siebenring mit der "symmetrie-



gerechten" Orbitalanordnung betrachtet, wird klar, daß die trans-Doppelbindung nur als suprafaciale Komponente figurieren kann. Es muß also für diese Doppelbindung schon im Edukt eine transoide Konfiguration gegeben sein, was im Fall des Tricyclus 6 gegeben ist, bei 218 jedoch nicht.



31 32

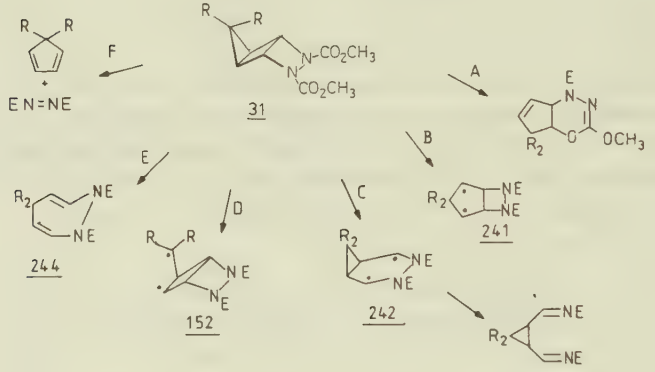
Im Lichte der bei der Thermolyse der bicyclischen Diazetidine 49 und 92 gemachten Erfahrungen erschien es nicht mehr selbstverständlich, daß sich die Tricyclen 31 ohne weiteres zu den angestrebten Diazepinderivaten isomerisieren lassen. Die Tatsache, daß die für Biscarbamate typische, in Kapitel 3 so genannte "MACKAY-Umlagerung" bei 97 nicht eintritt (s. Abschn. 2.1.3) , erlaubt es nicht, dies auch für Hausane wie 203 anzu-

97 203 203o

nehmen. Die unterschiedliche Bereitwilligkeit bei Vier- und Fünfringbiscarbamaten wurde bereits ausführlich diskutiert (s. Abschn. 2.1.3).

Prinzipiell muß für Hausane des Typs 31 das im folgenden Sche-

ma zusammengefaßte Reaktionsverhalten diskutiert werden; alle Wege besitzen Analogien in der carbocyclischen Reihe.



Schema 16: Mechanistische Möglichkeiten bei thermischen Reaktionen von Tricyclen des Typs 31

A : [3,3]-sigmatrope Verschiebung (MACKAY-U.)

B : Bruch der zentralen Dreiringbindung (von Natur der Reste R abhängig)

C : Erzeugung eines günstigen, von der Biscarbamateinheit stabilisierten Diradikals

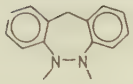
D : Bruch einer seitlichen Dreiringbindung (abhängig von R)

E : konzertierte $[2^{s}_{\sigma}+2^{a}_{\sigma}]$-Cycloreversion, analog Lit. [5]

F : Fragmentierung zum Cyclopentadienderivat, analog Lit. [260]

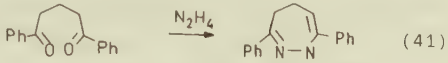
Die angestrebten Siebenringe 32 sind eine neue, bisher noch nicht synthetisierte Klasse von 1,2-Diazepinen [44,267], die gleichzeitig Hydrazinderivate sind. Es sind nur wenige Siebenringhydrazine bekannt, z. B. 220 [263] oder 221 [266], die aber

nur eine entfernte Ähnlichkeit besitzen. Versuche, Diazepine



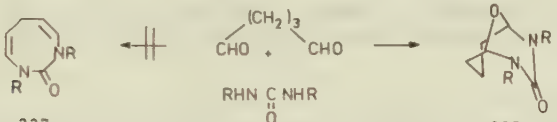
220

221



(41)

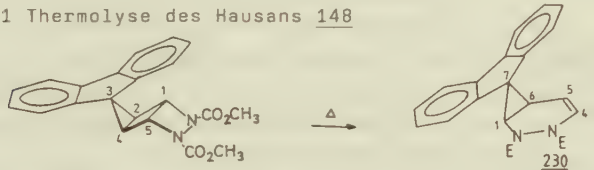
vom Typ 32 durch partielle Reduktion völlig ungesättigter Diazepine zu erzeugen, schlugen fehl [265]. Auch klassische Kondensationsreaktionen scheinen bei dieser Ringgröße zu versagen (Gl. 41) [266]. So fand A. BABA [71] beim Versuch, 227 auf konventionelle Weise zu erzeugen, den Bicyclus 228.



227 228

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch Kondensation von Glutaraldehyd mit Hydrazodicarboxylat zu Derivaten von 32 zu gelangen. Trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen wurden immer nur Polymerprodukte isoliert.

6.2.1 Thermolyse des Hausans 148



148 230

Das Hausan 148 erwies sich als das labilste der synthetisierten Reihe. Bereits nach zweistündigem Erhitzen in siedendem Toluol lagerte es zu einem Produkt um, welches aufgrund seiner "unsymmetrischen" Kernresonanzspektren nicht das erhoffte Diazepinderivat sein konnte. ^{13}C-NMR-Untersuchungen legten die Struktur 230 nahe. Die Abbildung 42 zeigt ein 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz.

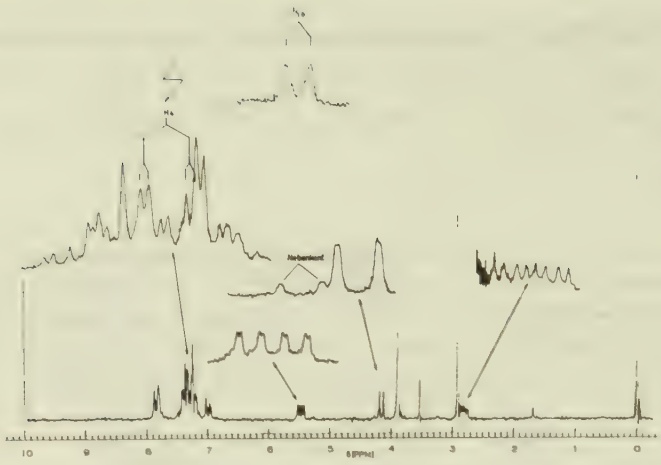
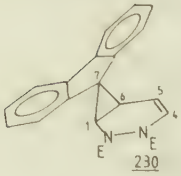


Abb. 42: 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 230 ($CDCl_3$; Teilspektren: Dehnungen; oben: Entkopplungsexperiment)

Daten für Hauptkonformer:



230

δ = 2.83 ppm (ddd;H6; $J_{6,5}$ = 3.6 Hz; $J_{1,6}$ = 6.8 Hz; $J_{4,6}$ = 1.5 Hz)

δ = 4.16 ppm (d; H1; J = 6.8 Hz)

δ = 5.46 ppm (dd; H5; $J_{5,6}$= 3.6 Hz; $J_{4,5}$ =7.4Hz)

δ = 6.9 - 7.9 ppm (m; 8 aromat. H)

δ = 7.60 ppm (dd; J = 7.4 u. 1.5 Hz; im gespreizten Teilspektrum erkennbar; H4)

δ = 2.90,3.88 ppm (2s; OCH_3)

Die Zuordnungen wurden durch Entkopplungsexperimente bewiesen; Die Kopplung H1,H5 ist kleiner als das Auflösungsvermögen des Geräts.

Bemerkenswert bei den Raumtemperaturspektren von 230 ist, daß offenbar zwei Konformere nahezu "eingefroren" nebeneinander vorliegen. Dies wird auch von einem 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt. Das Hauptkonformer liegt etwa zu 85 % vor, Aussa-

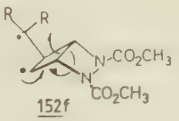
gen über die Art der Konformationsisomerie sind gegenwärtig noch nicht möglich.
Im folgenden sind die ^{13}C-NMR-Daten (25.2 MHz, $CDCl_3$) des Hauptkonformers aufgelistet:

δ = 27.45 ppm (ddd; $^1J(C,H)$ = 168 Hz; ^3J = 8 Hz; ^2J = 4 Hz; C6)
δ = 39.49 ppm (bs; C7)
δ = 40.79 ppm (dd; ^1J = 195 Hz; ^3J = 5 Hz; C1)
δ = 53.85, 52.61 ppm (2q; ^1J = 148 Hz; OCH_3)
δ = 106.49 ppm (ddt; ^1J = 172 Hz; ^3J 4 Hz; ^2J = 1 Hz; C5)
δ = 118.14, 119.70, 119.90, 122.52, 126.32, 126.62, 126.74, 127.02 ppm (8 aromat. C)
δ = 129.42 ppm (ddd; ^1J = 188 Hz; ^3J = 5 Hz; ^2J = 5Hz; C4)
δ = 139.18, 140.10, 141.04, 144.85 ppm (ipso-C)
δ = 152.67, 154.67 ppm (C=O)

Die Zuordnung der olefinischen Signale erfolgt aufgrund selektiver Entkopplungen, diejenigen der Cyclopropanresonanzen aufgrund ihrer Kopplungskonstanten.

6.2.2 Mechanistische Betrachtungen

Diese Umlagerungsreaktion verläuft mechanistisch offenbar über die Öffnung einer seitlichen Dreiringbindung zum Diradikal 152f, aus dem heraus dann das Radikalzentrum am Fluorenylrest die zentrale Bindung des [2.2.0] -Systems angreift.



152f

Der Grund für den hier bevorzugten Bruch einer seitlichen Dreiringbindung liegt vermutlich darin, daß wegen der exzel-

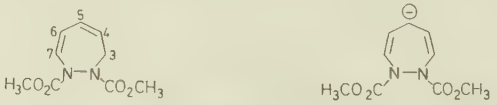
lenten Stabilisierung des entstehenden Diradikals durch den Fluorenylrest der Übergangszustand für die vorgefundene Umlagerung günstiger liegt als ein solcher für eine Reaktion, die den zentralen Bindungsbruch beinhaltet.

6.3.1 Thermolyse des Hausans 203

V32

203 232

Das Hausan 203 erwies sich thermisch als wesentlich stabiler als 148 und als vergleichbare Bicyclen, z. B. 49. Es lagert thermisch bei 115 °C mit einer Halbwertszeit von über sechs Stunden zum Diazepin 232 um, für die Bildung eines Oxadiazins 203o oder eines Carenderivats analog 230 gibt es keinerlei Hinweise. Auf die besonderen spektroskopischen Eigenschaften der Diazepine 232, 234 und 235 wird in Kapitel 7 eingegangen. 232 ist eine relativ labile Verbindung, schon bei Raumtemperatur lagert es in wenigen Tagen zu einem Produkt um, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Bei Reinigungsversuchen an Aluminiumoxid entsteht das gleiche Folgeprodukt, bei dem es sich aber nicht um das Resultat einer Wasserstoffverschiebung handelt (232h).Möglicherweise spielt bei der vermutlich baseninduzierten Weiterreaktion auf Aluminiumoxid



232h 233

das Anion 233 (formal ein 10-π-Aromat) eine Rolle. Von den in Schema 16 (S. 124) gezeigten Reaktionswegen bleiben für 203 die Wege B, C und E offen. Diradikalische Spezies wie 241

oder 242 konnten nicht nachgewiesen werden, Abfangversuche mit Tetracyanethylen oder N-Phenyltriazolindion blieben erfolglos. Auch Thermolyseversuche von 203 in Furan mit dem Ziel, das Produkt einer konzertierten $[\sigma_s^2+\sigma_a^2]$-Cycloreversion 244 als Diels-Alder-Addukt abzufangen, lieferten nur das Diazepin 232. Letzterer Befund spricht allerdings nicht gegen V33
eine konzertierte Reaktion, ROTH [5] konnte gleichfalls gewisse cis,trans-Cycloheptadienderivate nicht mit Furan abfangen. Dies könnte auch daran liegen, daß Diels-Alder-Reaktionen mit Furan reversibel sind.

6.3.2 Thermolysekinetik der Reaktion 203 → 232

Die unimolekulare Reaktion des Hausans 203 wurde in Lösung NMR-spektroskopisch verfolgt. Die kinetische Auswertung wurde am 4.48 ppm-Signal gegen Chloroform als inneren Standard im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Aus der Arrheniusgeraden (Abb. 43) folgen die Aktivierungsparameter zu:

$$E_A = 33.0 \pm 0.8 \text{ kcal/mol } (138.2 \text{ kJ/mol})$$
$$\log A = 14.1 \pm 0.4$$

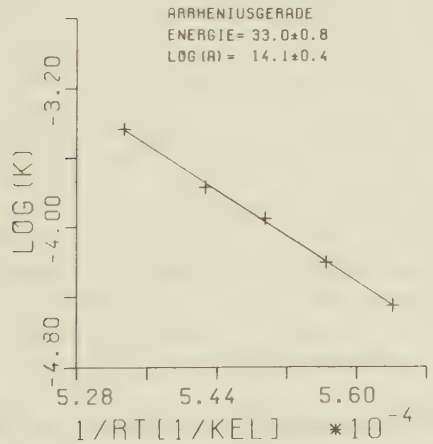


Abb. 43: Arrheniusgerade für die Valenzisomerisierung von 203 in Chloroform (R = 0.9992)

Weitere kinetische Parameter finden sich im experimentellen Teil.

6.4 Thermolyse und Thermolysekinetik des Hausans 147

147 234

V35 Das Diphenylhausan 147 läßt sich in siedendem Xylol innerhalb von sechs Stunden quantitativ zum Diazepin 234 isomerisieren, welches gegen Zersetzung und Umlagerung wesentlich unempfind-
V36 licher ist als 232. Ein NMR-Kinetik in Deuterochloroform mit Toluol als innerem Standard ergab folgende Aktivierungsparameter:

$$E_A = 34.0 \pm 2.0 \text{ kcal/mol } (142.8 \text{ kJ/mol})$$

$$\log A = 14.0 \pm 0.8$$

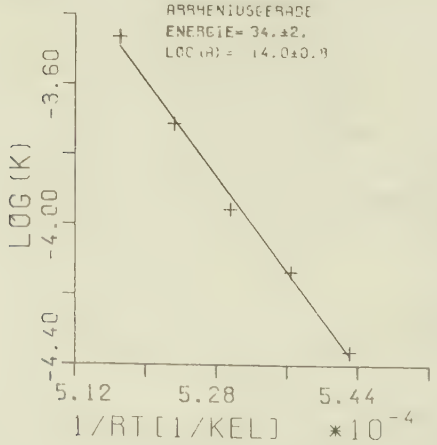
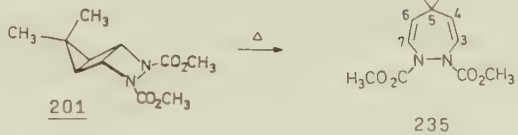


Abbildung 44: Arrheniusgerade für die Valenzisomerisierung von 147 in Chloroform (R = 0.997)

6.5 Thermolyse des Hausans 201

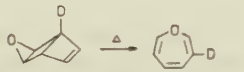
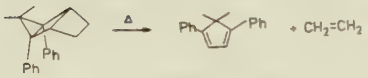
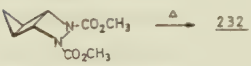


201 235

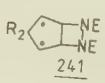
Das Hausan 201 ist merklich thermolabiler als 147 und 203, es läßt sich in siedendem Toluol innerhalb von 5.5 Stunden quantitativ in das Diazepin 235 isomerisieren ($k_{383} = 4.2\times10^{-4}$ sec^{-1}; $\Delta G^{\neq}_{383}$ = 28.7 kcal/mol = 120.5 kJ/mol). V37

6.6 Mechanistische Betrachtungen

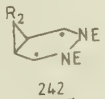
Die Tabelle 6 bringt eine Zusammenstellung von Aktivierungsparametern einiger literaturbekannter Tricycloheptane im Zusammenhang mit eigenen Ergebnissen.

Reaktion	Aktivierungsparameter	Lit.
	$\Delta G^{\neq}_{371}$ = 29 ± 3 kcal/mol	261
	$\Delta G_{est.}$ = 39 kcal/mol	262,260
	E_A = 33.2 kcal/mol	5
	E_A = 29.5 kcal/mol	5
	E_A = 33.0 kcal/mol	diese Arbeit
147 → 234	E_A = 34.0 ± 2.0	"
201 → 235	$\Delta G^{\neq}_{383}$ = 28.7 kcal/mol	"

Die in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Daten liegen in der Größenordnung der carbocyclischen Analoga.
Wie bereits erwähnt, spricht die Tatsache, daß ein Furanadditionsprodukt eines cis,trans-Diazaheptadiens 244 nicht isoliert werden konnte, nicht unbedingt gegen einen konzertierten Mechanismus. Möglicherweise stehen dem Hausan auch zwei fast gleichberechtigte Reaktionskanäle zur Verfügung, wie auch W. R. ROTH bei seinen Untersuchungen fand [5]. Im Fall der hier untersuchten Diazahausane wird aber ein diradikalischer Mechanismus favorisiert, wie nachfolgend erläutert wird.
Eine mechanistische Frage ist, welche Bindung in diesen Gebilden im ersten Schritt bricht. Nach den in Kapitel 3 gemachten Erfahrungen kann dies die N-N-Bindung nicht sein, Kleinringhydrazine 49 und 92 zeigten thermische Primärreaktionsschritte, wie sie auch für gespannte Carbocyclen typisch sind. Die wahrscheinlichsten Intermediate sind also die Diradikale 241 und 242.



241



242

Obwohl die Aktivierungsparameter der Ringöffnungen von 147, 201 und 203 nicht stark differieren ($\Delta G^{\neq}_{383}$(201): 28.7 kcal/mol; $\Delta G^{\neq}_{402}$(203): 30.8 kcal/mol; $\Delta G^{\neq}_{402}$(147): 31.9 kcal/mol), kann man doch sagen, daß 147 deutlich langsamer isomerisiert als 203 und dieses wieder langsamer als 201. Substituenten in 3-Stellung scheinen also einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben. Die mechanistische Schlußfolgerung kann sein, daß im ersten Schritt die zentrale Dreiringbindung bricht, denn auf deren Stabilität haben Substituenten in 3-Stellung einen maßgeblichen Einfluß [268]. Phenylgruppen scheinen, wie bei 147, die zentrale Dreiringbindung zu stabilisieren, jedoch ohne die seitliche so zu schwächen, daß diese im ersten Reaktionsschritt bricht, wie dies bei Fluorenylidensubstitution geschieht. Verantwortlich zu machen ist dafür wohl eher der induktive Effekt der Phenylgruppen

als deren niedrig liegende Akzeptor-MO's, da aus sterischen Gründen zwei unabhängige Phenylgruppen sich geometrisch nicht so anordnen können, um als Akzeptor für Wechselwirkungen mit einem Walsh-Orbital zu figurieren. Diese These (-I-Effekt der Phenylgruppe) wird durch die Tatsache gestützt, daß nicht nur Fluorenylidentropiliden [270] sondern auch das Diphenylanalogon [269] bei Raumtemperatur in Lösung zu beträchtlichen Teilen als Norcaradien vorliegen (25 bzw. 40 %).
Die größere Leichtigkeit der Valenzisomerisierung des Dimethylderivats 201 (= donorsubstituiertes Cyclopropan) paßt ebenfalls zu den Voraussagen des Hoffmann-Günther-Modells [268], das Donor- und Akzeptoreinflüsse (mesomer und induktiv) in Cyclopropanderivaten zu erklären versucht.

7. SPEKTROSKOPISCHE UND STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN DER DIAZEPINE 232, 234 UND 235

7.1 Allgemeine Betrachtungen

7.1.1 Dynamische NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gelangt man nicht nur zu statischen Parametern eines Moleküls wie chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten, die Auskunft über Struktur und Stereochemie geben, sondern es sind auch Informationen über die Kinetik intra- und intermolekularer Prozesse zugänglich, wie zum Beispiel gehinderte Rotationen, Ringinversionen oder Valenzisomerisierungen. Diese sogenannte dynamische NMR-Spektroskopie [61,62] ist zu einem wichtigen Werkzeug des mechanistisch und theoretisch interessierten Chemikers geworden. Die Größenordnung der so meßbaren Aktivierungsparameter liegt zwischen 5 und 25 kcal/mol (20 bis 100 kJ/mol).

Diese Fähigkeiten der magnetischen Resonanzspektroskopie beruhen auf der sogenannten NMR-Zeitskala, die aus der Heisenbergschen Unschärferelation hergeleitet werden kann:

$$\Delta E \times \Delta\tau \geq h/2\pi$$

Ersetzt man ΔE durch $h\Delta\nu$ und $\Delta\tau$ durch $1/k$ (reziproke Geschwindigkeitskonstante), so gelangt man zu den Beziehungen

$$h\Delta\nu \times 1/k \geq h/2\pi \qquad \Delta\nu \times 2\pi = \Delta\omega$$

$$1/k \geq 1/\Delta\omega$$

$$k \leq \Delta\omega$$

Die letzte Gleichung besagt, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion oder die Frequenz einer Ortsveränderung, an der ein magnetisch aktives Teilchen teilnimmt, kleiner sein muß als die Differenz der magnetischen Resonanzfrequenzen des betreffenden Partikels in den Positionen, zwischen denen eine Orts-

veränderung stattfindet, und für die getrennte Kernresonanzsignale erhalten werden sollen. Wird nun also die Aufenthaltsdauer $\tau = 1/k$ des Teilchens in einer magnetischen Umgebung kleiner als es die obige Gleichung zuläßt, kann ΔE nicht mehr exakt gemessen werden, anders ausgedrückt, es können nicht mehr zwei Resonanzlinien beobachtet werden.
Man sollte sich aber immer vor Augen halten, daß es bei solchen Prozessen (wie z. B. Rotationen) energetisch bevorzugte räumliche Lagen der Substituenten gibt. Nur diese kann man im NMR-Experiment beobachten, nicht etwa die räumlichen Anordnungen während der Drehung oder einen Übergangszustand. Diese Feststellung impliziert, daß die "Rotationsfrequenz" eines Substituenten wesentlich größer ist als die Larmorfrequenz seines magnetisch aktiven Kerns, der betrachtet wird.

Das folgende Energieprofil soll das oben Gesagte noch einmal verdeutlichen. Betrachtet sei eine Drehung einer Gruppe X bezüglich des Restes "R", wobei die Konformation mit den Diederwinkeln 0° und 180° spektroskopisch beobachtbar sind, der Übergangszustand und alle anderen Winkel Φ jedoch nicht[275].

Ist $\Delta G^{\neq}$ größer als ca. 23 kcal/mol, so sind die Isomeren bei Raumtemperatur stabil.

7.1.2 Das Phänomen des "Austauschs"

Ein wichtiger Begriff in der dynamischen NMR-Spektroskopie ist der des Austauschs. Er soll kurz am Beispiel der Gleichgewichtsreaktion (42) [276] erläutert werden. Falls R^1 und R^2 identische Reste sind, sind A und B chemisch identische, "degenerierte" Isomere, für die KESSLER den Begriff "Topomere" vorgeschlagen hat [275].

(42)

A B

Im NMR-Spektrum sind diese Reste nicht äquivalent, solange X und Y verschieden sind. Die Rotation um die Doppelbindung führt nun zum "Austausch" der Gruppen R^1 und R^2. Bei langsamer Isomerisierung beobachtet man im NMR-Spektrum zwei getrennte Signale, bei schneller Rotation hingegen ein Signal bei mittlerer chemischer Verschiebung.

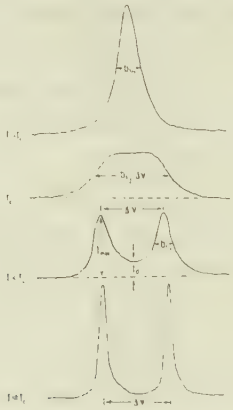


Abb. 45: Ungekoppelter Zweiseitenaustausch (aus Lit.[275])

Die Adjektive "schnell" und "langsam" sind hier kinetisch aufzufassen. "Langsame" Rotation bedeutet, daß pro Zeiteinheit nur ein geringer Bruchteil der Molekeln die Energiebarriere

der Rotation überwinden kann. Die eigentliche Rotation der Gruppe selbst ist natürlich sehr schnell. Die Abbildung 45 zeigt typische Spektren eines ungekoppelten Zweiseitenaustauschs gleicher Populationen bei "eingefrorener Rotation", "langsamem Austausch", "Koaleszenz" und bei "schnellem Austausch" ($T > T_c$). Unter Koaleszenztemperatur versteht man beim Zweiseitenaustausch gleicher Population diejenige, bei der im Spektrum das "Tal" zwischen den Resonanzlinien der beiden Spezies gerade verschwunden ist.

7.1.3 Kinetik und Linienform

Die Linienform eines Kernresonanzsignals kann mit Hilfe der Bloch'schen Gleichungen ermittelt werden. Wesentliche Größen sind dabei die Resonanzfrequenz und die transversale Relaxationszeit T_2; diese kann durch die beschriebenen chemischen Austauschprozesse beeinflußt werden. Zur Berechnung der Resonanzsignale des oben erwähnten Gleichgewichtes zwischen A und B müssen die Bloch'schen Gleichungen derart modifiziert werden, daß neben den normalen Relaxationseffekten auch der durch den Austausch bedingte "Magnetisierungstransfer" berücksichtigt wird, der direkt von den Geschwindigkeitskonstanten der austauschenden Seiten abhängt.
So ist es möglich, theoretische Spektren unter Annahme bestimmter Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen und mit experimentellen Spektren zu vergleichen, um so für eine oder mehrere Temperaturen Geschwindigkeitskonstanten zu gewinnen. Da eine solche Spektrenberechnung mathematisch recht aufwendig ist, wurden verschiedenen Näherungsverfahren entwickelt. Breite Anwendung fand die Beziehung

$$k_c = \pi \Delta\nu / \sqrt{2} = 2.22\,\Delta\nu$$

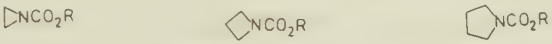
für den gleich populierten Zweiseitenaustausch. Auch für den Austausch zweier Singuletts ungleicher Intensitäten gibt es einfache Lösungsverfahren [277], ebenso für Probleme, bei denen die Signale durch Spin-Spin-Kopplung erster Ordnung auf-

gespalten sind. Bei den letztgenannten Fällen ist es jedoch häufig schwierig, den Koaleszenzpunkt zu finden; der Fehler beim Schätzen des Koaleszenzpunktes bestimmt wiederum den Fehler bei der Bestimmung von $\Delta G^{\neq}$.
Heute benutzt man bei der Analyse eines Austauschproblems eines der zahlreichen Spektrensimulationsprogramme [276]. Man nimmt zunächst eine Anzahl von Spektren in dem Temperaturbereich auf, in dem der Austausch stattfindet. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden einem Spektrum entnommen, das bei einer Temperatur gemessen wurde, bei der kein Austausch stattfindet (Spektrum der "eingefrorenen " Spezies). Unter Zugrundelegung dieser Daten werden nun die Geschwindigkeitskonstanten solange variiert, bis sich eine befriedigende Übereinstimmung von simuliertem und experimentellem Spektrum ergibt. Besonders zeitsparend ist die Verwendung solcher Programme [278], die das zu simulierende Spektrum bei vorgegebenen Parametern (ν, T_2, Populationen) unter Variation der Geschwindigkeitskonstanten dem experimentellen Spektrum "anschmiegen". Dazu muß dieses allerdings dem Rechner in digitalisierter Form zugeführt werden, und gerade dies ist den meisten Anwendern noch nicht möglich.
Der größte Vorteil der Bandenformanalyse durch die genannten Programme liegt darin, daß man den Austausch in gekoppelten Systemen simulieren kann und zum zweiten nicht auf den Zweiseitenaustausch beschränkt ist, sondern auch komplizierte Vielseitenprobleme bearbeiten kann.

7.1.4 Gehinderte Rotation und dynamische NMR-Spektroskopie

Ein schon klassisches Anwendungsbeispiel der dynamischen NMR-Spektroskopie ist das weite Feld der gehinderten Rotationen, meist um sogenannte partielle Doppelbindungen. Der Fall des Dimethylformamids war jahrelang der Prüfstein für die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Aktivierungsenergie der gehinderten N-CO-Rotation. Zwischen den Jahren 1956 und 1969 [279,280] wurden Werte zwischen 7 ± 3 und 28 kcal/mol ermittelt, heute

gilt 20.5 ± 0.2 kcal/mol als gesichertes Ergebnis.Die hauptsächlichen Fehlerquellen der ersten Arbeiten waren die Mißachtung von Spin-Spin-Kopplungen und Annahme der Temperaturunabhängigkeit der chemischen Verschiebungen.
In der Chemie der Carbamate und Biscarbamate existieren bisweilen einleuchtende gesetzmäßige Zusammenhänge bezüglich relativer Aktivierungsenergie der N-CO-Rotation und Struktur. So wird in der Reihe der cyclischen Carbamate 260, 261 und 262 ein Ansteigen der Rotationsbarriere mit der Ringgröße gefunden [281]. Mit zunehmender Ringgröße ändert sich die Hybridi-



260 261 262

sierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff von sp^2-ähnlich (pyramidaler Stickstoff) zu einem Hybrid mit sehr hohem p-Anteil (nahezu planarer Stickstoff). Diese Tatsache wird auch durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen bewiesen [19]. Je mehr p-Charakter das lone-pair hat, desto mehr ist es zur Konjugation mit der Carbonylfunktion der Estergruppe befähigt und desto gehinderter ist die Rotation um die N-CO-Bindung. Die Aktivierungsenergie für die Inversion am Stickstoff nimmt in der Reihe 260 bis 262 ab, da das Elektronenpaar immer mehr p-Charakter annimmt und somit dem Übergangszustand dieser konformativen Änderung immer ähnlicher wird.

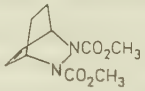
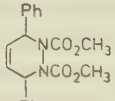
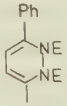
7.2 Dynamische Prozesse bei den Diazepinen 232, 234 und 235

7.2.1 Austauschprozesse bei cyclischen Hydrazinen

Seit Anfang der Sechzigerjahre werden cyclische Hydrazinderivate wegen ihrer stereochemischen Besonderheiten mit den Methoden der dynamischen NMR-Spektroskopie untersucht [26,92,282].

Drei konformative Prozesse werden bei dieser Substanzklasse angetroffen: gehinderte Rotationen um N-CO-Bindungen, Stickstoff- und Gerüstinversionen. Letztere enthalten meist auch noch eine Drehung um die N-N-Bindung. Stickstoff- und Gerüstinversionen können bisweilen auch zum gleichen Konformeren führen, dennoch aber unterschiedliche Aktivierungsenergien erfordern. Meist aber sind die angeführten Prozesse der Hydrazine wohlunterscheidbare, zu eigenständigen Spezies führende Vorgänge. Ihre kinetischen Parameter können aber nur dann bestimmt werden, wenn sie in deutlich separierten Temperaturbereichen auftreten.

Tabelle 7: Gerüstinversionen an Hydrazinen

Verbindung		 263		 264
Aktivierungsparameter (kcal/mol)	$\Delta G^{\neq}_{300.5}=16.4$	$\Delta G^{\neq}_{370}=18.5$	$\Delta G^{\neq}_{420}=19.7$	$\Delta G^{\neq}_{420}=23.0$
Lit.	284	285,287, 324	285	285

Alle diese Ringinversionen sind mit einer Torsion der N-N-Bindung verbunden. Eine auf den ersten Blick mögliche N-Inversion findet nicht statt, wie durch Solvensunabhängigkeit der Aktivierungsparameter nachgewiesen wurde [61,284,285].

Vor allem bei älteren Arbeiten, die keine komplette Linienformanalyse beinhalten, muß man annehmen, daß die Aktivierungsparameter nur größenordnungsmäßig zutreffen. Zudem wurden viele Beispiele von mehreren Gruppen gleichzeitig untersucht, die zum Teil beträchtlich unterschiedliche Werte fanden[285,320].

Tabelle 8: Gehinderte N-CO-Rotationen an Biscarbamaten

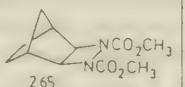
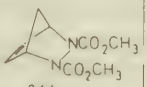
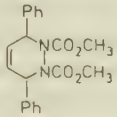
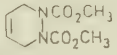
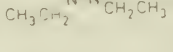
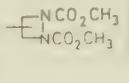
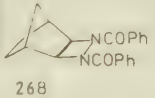
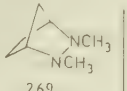
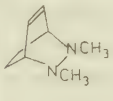
Verbindung	 265	 266	 263	 267
Aktivierungsparameter (kcal/mol)	$\Delta G^{\neq}_{298} < 10$	$\Delta G^{\neq}_{268}$ 13.7	$\Delta G^{\neq}_{270}$ 14.8 E_A 15.4	$\Delta G^{\neq}_{265}$ 14.3
Lit.	272	285, 320	285,324 320	288

Tabelle 9: Doppelte N-Inversion an Hydrazinderivaten

Verbindung			 268	 269	
Aktivierungsparameter	$\Delta G^{\neq} = 23$	E_A=8.0	$\Delta G^{\neq}_{298}$=9.8	$\Delta G^{\neq}_{264}$ 13.0	$\Delta H^{\neq}$ =12.0
Lit.	281	58	272	73,289	290

Beim Vergleich verschiedener Substanzen untereinander sollten nur $\Delta G^{\neq}$-Werte ähnlicher Temperaturen herangezogen werden, sofern keine E_A- oder $\Delta H^{\neq}$-Werte vorhanden sind.
ANDERSON und LEHN [73,284,285] versuchten, in der Vielfalt der an cyclischen Hydrazinen möglichen Konformationsänderungen eine Systematik zu erkennen, die von der Ringgröße und der Natur der exocyclischen Substituenten an den Stickstoffatomen abhängig ist. So fanden sie Gerüstinversionen nur in monocyclischen

Biscarbamaten und flexiblen Diazabicyclo[2.2.2]octanderivaten, nicht aber an 2,3-Diazanorbornanen [284,285]. Weiter glaubten diese Autoren, daß an Fünf- und Sechsringhydrazinen mit Akzeptorsubstitution am Stickstoff eine N-Inversion nicht auftreten kann. Diese These wird aber von neueren Arbeiten in Zweifel gezogen. So konnte TAKEUCHI [178] an 266 (s. Tab. 8) ^{13}C-NMR-spektroskopisch eine N-Inversion feststellen, ohne aber zu einem Aktivierungsparameter zu gelangen. BITTNER und GERIG [288] erklären die Anzahl der unter ihren Bedingungen spektroskopisch am Tetrahydropyridazin 267 (s. S. 141) beobachtbaren Spezies als Folge von Austauschprozessen von Rotameren (N-CO) und Invertomeren (N-Inversion). Sie konnten allerdings keine Invertomeren "ausfrieren", d. h. die Aktivierungsschwelle der Stickstoffinversion liegt bei Biscarbamaten dieser Ringgröße sehr niedrig, man muß ihnen aber noch eine gewisse Restpyramidalität am Stickstoff zubilligen. Einen Sonderfall stellt der das Biscarbamat- oder Bishydrazidfragment enthaltende Vierring dar. LANDIS [272] fand, daß in diesem Fall die Wirkung der exocyclischen Akzeptorsubstituenten nicht ausreicht, um den Stickstoff so zu planarisieren, daß die gehinderte Rotation zum dominierenden dynamischen Prozess wird. Ihre Aktivierungsbarriere liegt hier deutlich unter den 11 kcal/mol, die für die N-Inversion ermittelt wurden.
Bei den mittleren Ringen ist die N-Inversion bisher nur dann kinetisch auswertbar gewesen, wenn die Stickstoffatome alkylsubstituiert waren [73,289,290,291].
Die Literatur der letzten Jahre weist also für cyclische Biscarbamate eindeutig den Trend aus, daß die Pyramidalität der Stickstoffatome und damit die Hybridisierung der einsamen Elektronenpaare in dieser funktionellen Gruppe von der Ringgröße abhängt: vom Vierring zum Sechsring wird der Stickstoff immer planarer und die Hybridisierung der lone-pairs verliert immer mehr an s-Charakter, es liegt im Sechsring aber noch nicht als reines p-Orbital vor. Es wird in diesem Kapitel gezeigt werden, daß das nächsthöhere Homologe in dieser Hinsicht einen Abschluß darstellt.

7.2.2 Temperaturabhängigkeit der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Diazepine 232, 234 und 235

7.2.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren von 234

Bei den ersten Thermolyseexperimenten der tricyclischen Hausane 147, 201 und 203 war sofort zu erkennen, daß die Kernresonanzspektren der potentiellen Siebenringe wohl durch Austauschprozesse gekennzeichnet sein müssen, wenn man das Auftreten breiter "Banden" in den erwarteten Verschiebungsbereichen nicht durch Polymerenbildung erklären wollte. Gewissheit brachten dann ^{1}H-NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur, die für das Diazepin 234 das gemittelte AX-System und ein scharfes Estersingulett zeigen.

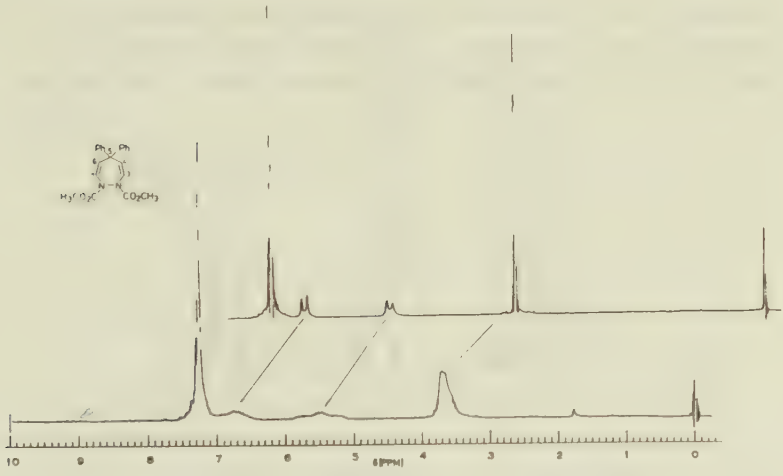


Abb. 46: 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 234 ($CDCl_3$; unten: 27 °C; oberes Teilspektrum: 70 °C)

δ = 3.4 - 3.8 ppm(27 °C),3.65 ppm (70 °C): 6H, OCH_3
δ = 5.0 - 6.0 ppm(27 °C),5.50 ppm (70 °C): 2H,H4,6

δ = 6.5 - 7.0 ppm(27 °C),6.78 ppm (70 °C): 2H, H3,7
δ = 7.10 - 7.40 ppm : 10 aromat. H

Um Aufschluß über die Natur des dynamischen Prozesses zu erhalten, wurde ein Spektrum bei 245K aufgenommen: das "Bandenspektrum veränderte sich zu einem sehr linienreichen Spektrum (Abb. 47). Im Esterbereich treten nun vier Linien auf, davon zwei mit gleicher Intensität. Dies legt den Schluß nahe, daß bei dieser Temperatur drei konformative Spezies vorliegen: zwei symmetrische mit je einem Estersignal und eine unsymmetrische mit zwei solchen. Eine genaue Inspektion des olefinischen Bereichs des Spektrums stützt diese Interpretation. Dort findet man nämlich für die symmetrischen Spezies je ein AX-System und für die unsymmetrische zwei solche; die Integrationsverhältnisse entsprechen denen, die man auch im Methoxybereich findet.

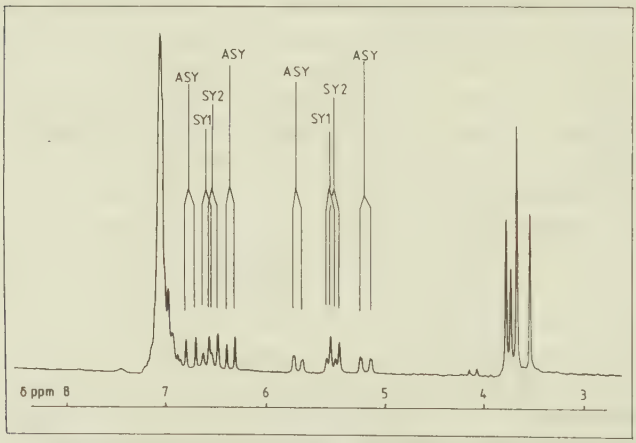
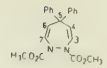


Abb. 47: Ausschnitt aus einem 90 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 234 bei 245K

Konformer I: δ = 3.54,3.78 ppm (2s; 6H; OCH_3)
(≙ ASY) δ = 5.23 ppm (dd; =CH; J = 1.0 Hz, 8.8 Hz;)
δ = 5.87 ppm (dd; =CH; J = 1.0 Hz, 7.6 Hz)



δ = 6.58 ppm (d; NC<u>H</u>=; J = 7.6 Hz)
δ = 7.00 ppm (d; NC<u>H</u>=; J = 8.8 Hz)
Konformer II: = 3.74 ppm (s; OCH_3)
(≙ SY I) δ = 5.56 ppm (d; C<u>H</u>=; J = 8.0 Hz)
δ = 6.80 ppm (d;NC<u>H</u>=; J = 8.0 Hz)
Konformer III: δ = 3.67 ppm (s; OCH_3)
(≙ SY II) δ = 5.52 ppm (d;C<u>H</u>=; J = 8.0 Hz)
δ = 6.76 ppm (d; NC<u>H</u>=; J = 8.0 Hz)

Bei allen nachfolgenden Erörterungen über Konformere der Diazepine wird das asymmetrische Konformer mit ASY, das geringer populierte symmetrische mit SY I und das höher populierte symmetrische mit SY II bezeichnet.

7.2.2.2 ^{13}C-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an <u>234</u>

Um die Struktur des Siebenringes abzusichern und um eventuell weitere Informationen über die Art des dynamischen Prozesses zu erhalten, wurden ausführliche ^{13}C-NMR-Untersuchungen angestellt.

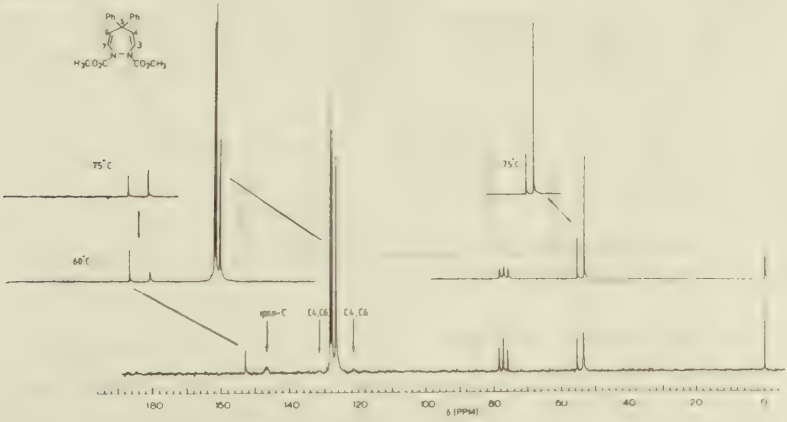


Abb. 48: Breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektren von <u>234</u>
(25.2 MHz; $CDCl_3$; unten: 30 °C; Teilsp. : 60 u. 75 °C)

Legende zu Abb. 48:

30 °C: δ = 54 (bs; OCH_3), 55.37 (s;C5), 123 - 123 (Bande; C4,6 ?), 130 - 131 (Bande; C4,6 ?),126.4, 127.6, 128.13 (arom. C) 147 - 149 (Bande; ipso-C), 152.95 ppm (bs; C=O)

70 °C: δ = 53.37 (s; OCH_3; $^1J(C,H)$ = 147 Hz; OCH_3), 55.51 (s;C5), 126.46,126.63,127.70, 128.19, 128.45 (5s;ar. u. olef. C) 147.20 (ipso-C)

Die angegebene Kopplungskonstante wurde dem ^1H-gekoppelten Spektrum entnommen.

Wesentlich mehr Information bietet ein bei -20 °C aufgenommenes, breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 234 (Abb. 49). In Anlehnung an die im Protonenspektrum gefundenen Populationsverhältnisse werden einige Signale bereits den Konformeren ASY, SY I und SY II zugeordnet.

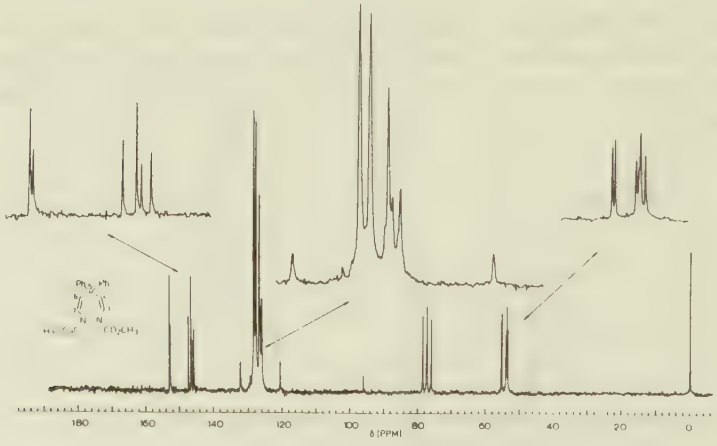


Abb. 49: Breitbandentkoppeltes 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 234 ($CDCl_3$; -20 °C; Teilspektren: 5-fache Dehnungen)

Legende siehe nächste Seite

Legende zu Abb. 49: δ[ppm]

	SY I	SY II	ASY	Populationsverhältnis
Carbonyl-C:	152.9	152.8	153.0	0.20 : 0.31 : 0.49
ipso-C :	146.4	146.6	147.4	0.19 : 0.35 : 0.47
OCH_3 :	53.7	53.6	53.9	0.20 : 0.32 : 0.48
			53.4	
quart. C :	55.1	55.1	55.3	SY : ASY = 52 : 48

Weitere Resonanzen: δ= 125.7 - 128.6 (ar. u. olef. C,nicht zuzuordnen), 120.3 (s; ASY-C mit δ(^{1}H) = 5.23 ppm), 132.0 (s; ASY-C mit δ(^{1}H) = 5.87 ppm)

Überraschenderweise müssen die beiden deutlich separierten Signale bei 120.3 und 132.0 ppm den beiden Enaminkohlenstoffen der asymmetrischen Spezies zugeordnet werden, und nicht etwa, wie es ihre Verschiebung nahelegen würde, den zwei verschiedenen Kohlenstoffsorten des Siebenrings. Alle anderen ungesättigten Kohlenstoffe liegen bei dieser Tieftemperaturaufnahme unter dem Multiplett um 127 ppm.

Die Zuordnung der beiden Enaminkohlenstoffe in der Konformation ASY, die eine ungewöhnliche Verschiebungsdifferenz aufweisen, wird durch zwei selektive Entkopplungsexperimente gesichert (s. Abb. 50): bei Einstrahlung der beiden enaminischen Pro-

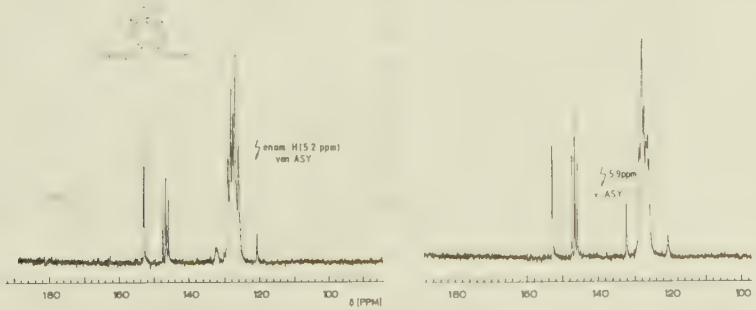


Abb. 50: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren ($CDCl_3$; - 20 °C; Ausschnitte) unter selektiver Entkopplung der Protonenfrequenzen δ= 5.20 ppm (links) und δ = 5.90 ppm (rechts) der Konformation ASY

tonenfrequenzen des Konformers ASY (s. Abb. 47) wird jeweils eine der Signalgruppen für C4,6 zum Singulett.
Bei einer Temperatur von 70 °C wurde von 234 ein ^{1}H-gekoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen. Wie erwartet, verschwinden nun, da schneller Austausch gegeben ist, die beiden Enaminresonanzen (C4,6) unter dem Signalwald der aromatischen Kohlenstoffe. Zwei Dubletts, die sich etwas absetzen und eine ^{1}J-Kopplungskonstante (^{1}J = 184, ^{2}J = 2.5 Hz) aufweisen, die für aromatische Kopplungskonstanten zu groß ist, könnten die Signalgruppe (dd) der in 234 am Stickstoff sitzenden Kohlenstoffatome darstellen.

7.2.2.3 ^{1}H-NMR-Untersuchungen am Diazepin 235

Der olefinische Teil des ^{1}H-NMR-Spektrums des Diazepins 235 zeigt bei 30 °C wieder die von 234 bekannte "Bandenstruktur", die sich bei Erhöhung der Aufnahmetemperatur zum erwarteten AX-Spektrum verändert (s. Abb. 51). Die H3,7-Signalgruppe ist

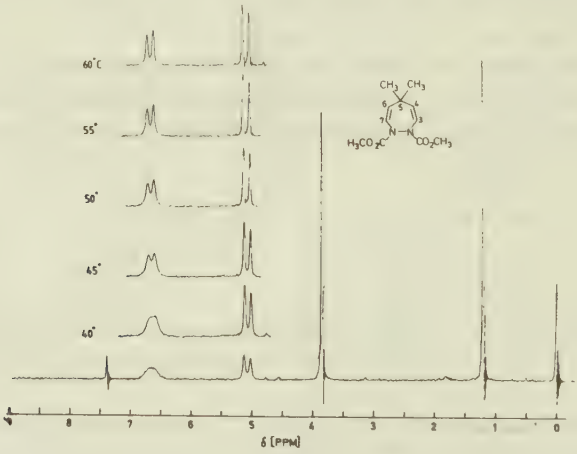


Abb. 51: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 235 bei 30 °C, Teilspektren bei 40 - 60 °C ($CDCl_3$)

Legende siehe nächste Seite

Legende zu Abb. 51: δ = 1.2ppm (bs; 6H; CH_3)
δ = 3.8 ppm (bs;6H; OCH_3)
δ = 4.8 - 5.2 ppm (bd; 2H; H4,6)
δ = 6.2 - 6.6 ppm (Bande; 2H; H3,7)

selbst bei 60 °C noch deutlich austauschverbreitert.
Falls die Natur des dynamischen Prozesses die gleiche ist wie bei 234, sollten bei tiefer Temperatur wiederum drei Konformere vorliegen, zwei symmetrische und ein asymmetrisches, was sich in vier AX-Spektren für die olefinischen Protonen und in vier Estersinguletts äußern sollte. Die Abbildung 52 legt nahe, daß sich die einzelnen Spezies, falls es die gleichen sind wie in 234, in den chemischen Verschiebungen nicht so unterscheiden, daß alle Teilspektren eindeutig erkennbar sind.

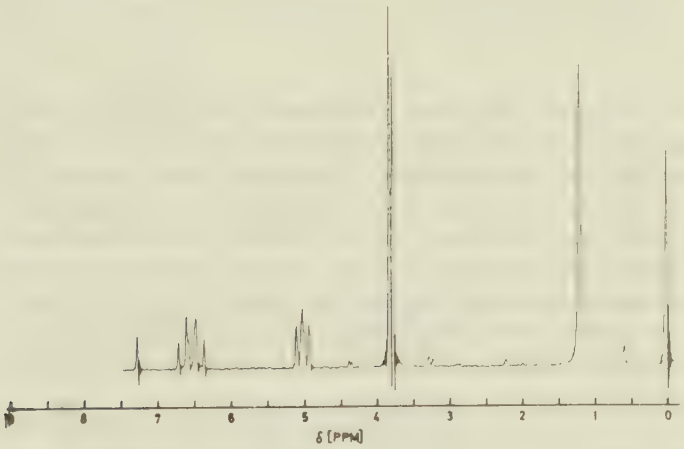
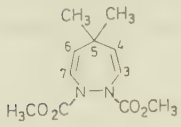


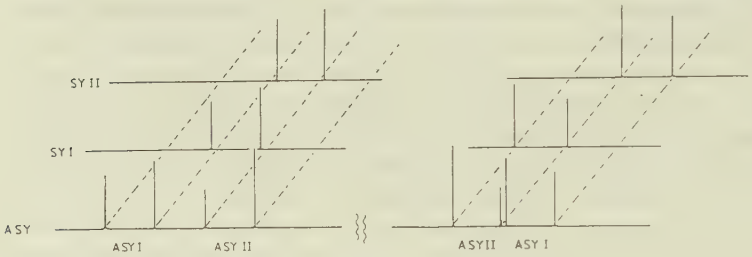
Abb. 52: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 235 bei -20 °C ($CDCl_3$)



δ = 1.2 ppm (bs; 6H; CH_3)
δ = 3.80ppm (2s; 6h; OCH_3)
δ = 5.00 ppm ("t"; 2H; aus Teilspektren zusammengesetzt; H4,6)

δ = 6.50 ppm ("q"; 2H; aus Teilspektren zusammengesetzt; H3,7)

Das "Triplett" und das "Quartett" des Tieftemperaturspektrums kann durch eine Überlagerung der Teilspektren der drei Konformeren entstanden sein, wie sie unten skizziert ist.



Bei der relativen chemischen Verschiebung der Signalgruppen muß man sich an die bei 234 gewonnenen Erkenntnisse anlehnen: das Spektrum der asymmetrischen Spezies ASY wird nochmals in zwei AX-Systeme ASY I und ASY II zerlegt, wovon das erstere die größere Verschiebungsdifferenz besitzt, das letztere somit von den vier innersten Linien von ASY gebildet wird und einen größeren Dacheffekt zeigen muß (analog 234). Die beiden Spezies SY I und SY II werden, wiederum wie bei 234, so angeordnet, daß beide Teilspektren des geringer populierten SY I bei tieferem Feld erscheinen.
Die am wenigsten genau bestimmbaren Größen dieser "Spektralanalyse" sind die Kopplungskonstanten der Konformeren; eine genaue Inspektion der gedehnten Spektren zeigt jedoch (siehe Abschn. 7.3.2, Linienformanalyse von 235), daß sich diese in vorliegendem Fall ähnlicher sind als in 234, wo Unterschiede in der Größenordnung von einem Hertz gefunden werden.

Hier erhielten alle drei Konformeren eine einzige olefinische Kopplungskonstante von 8.5 Hertz zugewiesen.
Die oben gemachten Annahmen werden dadurch gestützt, daß die mit dem Programm DNMR5 für verschiedene Temperaturen synthetisierten Spektren den experimentellen sehr nahe kommen.

7.2.2.4 ^{13}C-NMR-Untersuchungen an 235

Eindeutigere Informationen liefert im Fall 235 die ^{13}C-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen, wobei im Gegensatz zu 234 unerwünschte Überlagerungen olefinischer Resonanzen mit aromatischen nicht auftreten und somit eindeutige Zuordnungen getroffen werden können.
Die Abbildung 53 zeigt breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektren bei 30 und 70 °C.

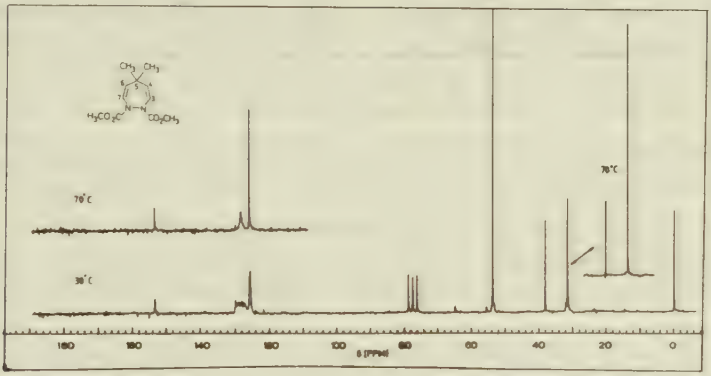


Abb. 53: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 235 (breitbandentkoppelt; $CDCl_3$; 30 °C; Teilspektren: 70 °C)

Zuordnung (70 °C): δ = 31.60 ppm (s; CH_3)
δ = 38.12 ppm (s; C5)
δ = 53.42 ppm (s; OCH_3)
δ = 125.6 ppm (bs; C3,7)
δ = 127 - 128 ppm (bs;C4,6, noch austauschv.)
δ = 154.0 ppm (C=O)

Die Abbildung 53a zeigt ein breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum bei -20 °C. Im olefinischen Bereich sind deutlich zwei Signalgruppen zu je vier Linien erkennbar, von denen jeweils zwei ungefähr gleiche Intensität besitzen. Dies deutet wieder darauf hin, daß bei dieser Temperatur drei Konformere "eingefroren" vorliegen, zwei symmetrische (unterschiedlich populiert) und eine asymmetrische.

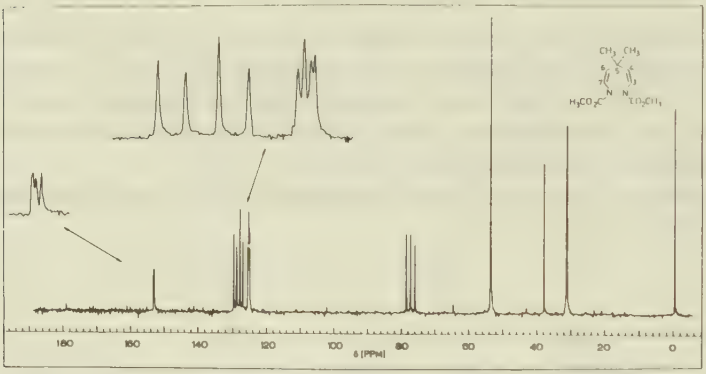


Abb.53a: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 235(breitbandentkoppelt; -20 °C; $CDCl_3$; Teilspektren: 10-fache Dehnungen) δ = 31.34, 31.51 (2s; CH_3),38.01(s; C5), 53.65(s; OCH_3), 124.84, 124.94, 125.13,125.32(4s; C3,7), 126.78, 127.67,128.66, 129.47(4s; C4,6), 153.06, 153.22, 153.32 ppm (C=O)

Durch selektive Protonenentkopplung bei tiefer Temperatur ist es möglich, die beiden Gruppen olefinischer Resonanzen eindeutig den Kohlenstoffen zuzuordnen. So behält bei Einstrahlen einer Protonenfrequenz von 6.7 ppm die hochfeldrige Liniengruppe (124.84 - 125.32 ppm) bis auf geringe Restkopplungen ihre Struktur bei (s. Abb. 54). Aus den vier tieffeldrigen Singuletts in Abbildung 53 werden fünf relativ breite Signale, die durch eine Überlagerung von vier Dubletts (C,H-Restkopplungen, ca. 20 Hz) entstehen, wie die Hilfslinien

in Abbildung 54 zeigen.
Einstrahlen einer 4.9 ppm entsprechenden Protonenfrequenz läßt die tieffeldrigere olefinische Signalgruppe (im Vergleich zum breitbandentkoppelten Spektrum) nahezu unverändert, aus den ehemals eng zusammenliegenden C3,7-Linien wird ein Dublett von Multipletts, das noch eine Restkopplung von ca. 25 Hertz aufweist (s. Abb. 54, rechts)

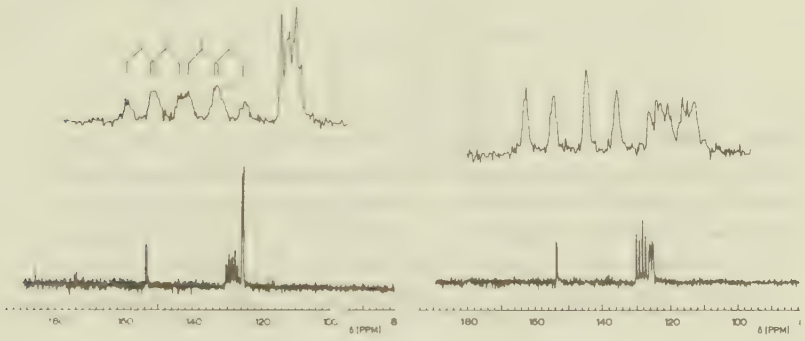
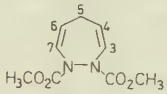


Abb. 54: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 235 ($CDCl_3$; -20 °C; Ausschnitte von 80 - 180 ppm) unter selektiver Entkopplung der Protonenfrequenzen δ = 6.7 ppm (links) und 4.9 ppm (rechts)

Die selektiven Entkopplungen stützen die oben getroffene Annahme, daß bei dieser Temperatur (-20 °C) wieder drei Konformere "eingefroren" vorliegen, wiederum in etwa mit den bekannten Populationsverhältnissen. Weiterhin geht zweifelsfrei aus diesen Experimenten hervor, daß die ^{13}C-Resonanz der "enaminischen" Kohlenstoffe bei tieferem Feld liegt als die der am Stickstoff hängenden. Dies wird im allgemeinen bei Enaminen nicht gefunden, wie ja auch deren mesomere Grenzstruktur eine Ladungsverteilung nahelegt, die den "β-Kohlenstoff" bei höherem Feld erwarten läßt. Die Substituenteninkremente der Isopropylgruppe für Vinylsysteme [66] (α: 20.4; β: -11.5 ppm) lassen die bei 235 gefundenen Werte plausibel erscheinen.

Das bei 70 °C aufgenommene ^{1}H-gekoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt durch die Größe der $^{1}J(C,H)$-Kopplungen die getroffene Zuordnung (C3,7: 185 Hz; C4,6: 160 Hz).

7.2.2.5 ^{1}H-NMR-Untersuchungen an 232



232

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 232 bei Normaltemperatur (Abb. 55) zeigt aufgrund vielfältigerer Kopplungsmöglichkeiten etwas kompliziertere Signalgruppen als die bisher betrachteten Diazepine. Erkennbar besteht das Multiplett bei 5.15 ppm aus einem Dublett von Tripletts und das bei 3.10 ppm aus einem Triplett von Tripletts, wie es auch die Struktur verlangt.

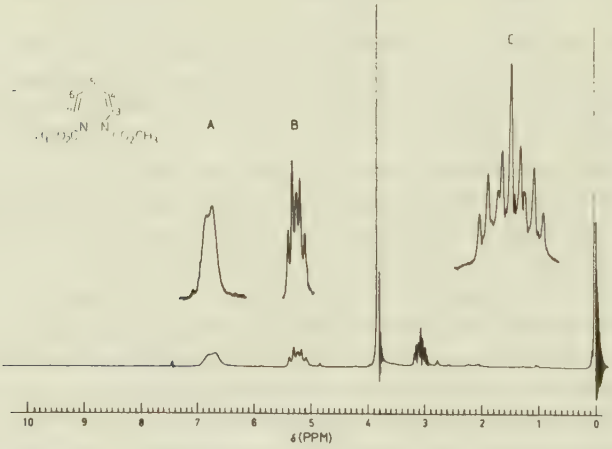


Abb. 55: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 232 (30 °C; $CDCl_3$; A,B: größere Amplitude; C: SW 2 ppm)

Legende siehe nächste Seite

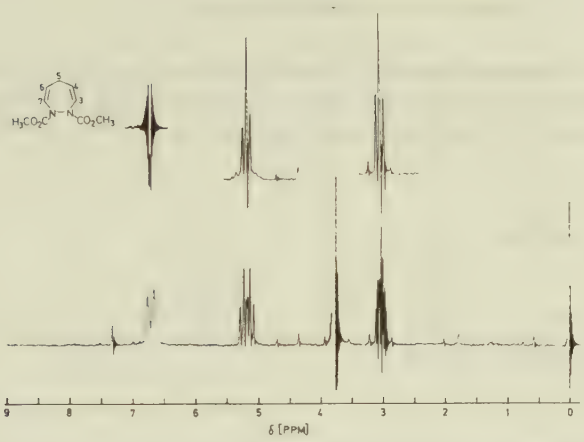


Abb. 56: 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 232 bei 62 °C ($CDCl_3$; Teilspektren: Entkopplungsexperiment bei 62 °C, H3,7 eingestrahlt)

Legende zu Abb. 55 u. 56:

δ = 3.10 ppm (tt; 2H; $J_{4,5}$ = 5 Hz; $J_{3,5}$ = 2.4 Hz;H5)
δ = 3.80 ppm (bs; 6H; OCH_3)
δ = 5.15 ppm (dt; 2H; $J_{6,7}$ = 8 Hz; H4,6)
δ = 6.70 ppm (bd; 2H; H3,7)

Im Hochtemperaturspektrum stellen die Signalgruppen bei 3.10 (tt) und 5.15 ppm (dt) schon fast das "Mittelwertsspektrum" dar, während das breite Dublett bei 6.7 ppm noch deutliche Verbreiterung zeigt, die sicher durch Austausch hervorgerufen ist und nicht etwa die Folge ungenügender Auflösung der Allylkopplung ist. Die getroffenen Zuordnungen werden durch das Entkopplungsexperiment bestätigt.

7.2.2.6 ^{13}C-NMR-Untersuchungen an 232

Das breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von 232 ist von ähnlichem Habitus wie bei 235, jedoch erscheinen die Kohlenstoffatome C3,7 bei tieferem Feld als C4,6.

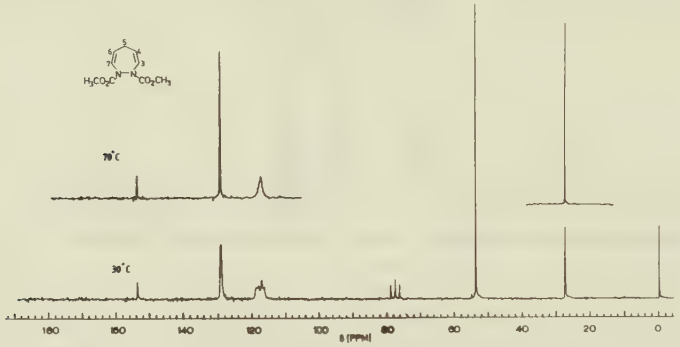


Abb. 57: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 232 (breitbandentkoppelt; $CDCl_3$; 30 °C; Teilspektren: 70 °C)
Zuordnung (70 °C): δ = 27.37 ppm (s; C5)
δ = 53.51 ppm (s; OCH_3)
δ = 116.3 - 117.8 ppm (Bande; C4,6)
δ = 128.8 ppm (bs; C3,7)
δ = 153.57 ppm (s; C=O)

Das Hochtemperaturspektrum von 232 zeigt scharfe Singuletts außer für die enaminischen Kohlenstoffe, die, wie auch bei 235, bei dieser Temperatur noch ziemlich weit von einer scharfen Mittelwertresonanz entfernt sind.
Die Abbildung 58 zeigt ein Tieftemperaturspektrum dieser Substanz, dessen Erscheinungsbild dem von 235 ganz ähnlich ist. Wieder sind im olefinischen Bereich für die zwei Kohlenstoffsorten je vier Linien sichtbar, wobei, wie bei 235, die enaminischen Signale (116.06 - 118.56 ppm) deutlicher voneinander separiert sind. Wenn man bei dieser Liniengruppe die Zu-

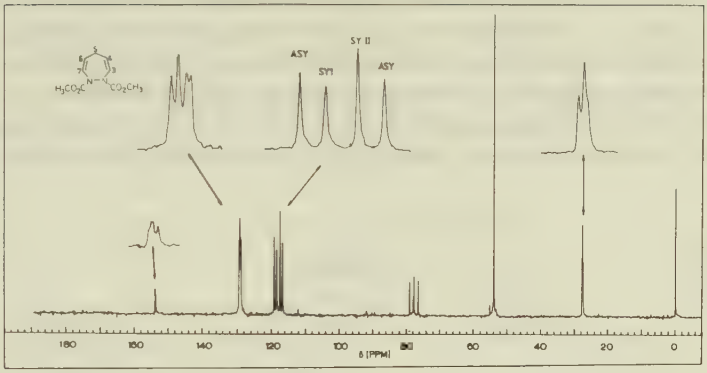


Abb. 58: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 232 (breitbandentkoppelt; $CDCl_3$; -20 °C; Teilspektren: 10-fache Dehnungen)

δ = 27.42, 27.53, 2 .68 ppm (3s; C5)

δ = 53.67 ppm (s; OCH_3)

δ = 116.07, 116.86, 117.81, 118.65 ppm (4s; C4,6)

δ = 128.27,128.39, 128.61, 128.83 ppm (4s; C3,7)

δ = 153.32, 153.46, 153.46, 153.51,153.58 ppm (4s; C=O)

ordnung so trifft, daß die beiden Linien 116.06 und 118.56 ppm für die asymmetrische Spezies stehen und die inneren, je nach Intensität, für SY I und SY II, so wird das bekannte Populationsverhältnis gefunden (ASY : SY I : SY II: 0.47 : 0.20 : 0.32). Dieses liegt auch bei der Gruppe der Methylenkohlenstoffe vor (27 ppm). Es werden drei Resonanzen gefunden, was in diesem Falle für drei Konformere ausreichend ist, da diese Kohlenstoffsorte im Molekül nur einmal vorkommt. Für die Carbonylgruppen weist der Computerausdruck des Spektrums vier Linien aus, die aber im Spektrum selbst auch bei 10-facher Dehnung nicht aufgelöst erscheinen.

Beeindruckend ist bei diesem Spektrum vor allem, daß für die Liniengruppen, die man mit den drei Konformeren korrelieren

kann (C5, C3,7, C4,6, C=O), gut übereinstimmende Populationsverhältnisse in der erwarteten Größenordnung auftreten. Intensitäten sind zwar bei breitbandentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren mit Vorsicht auszuwerten (unterschiedliche Kern-Overhauser-Effekte auf verschieden substituierte C-Atome [294]), Signale gleicher Kohlenstoffsorten dürfen aber miteinander verglichen werden.

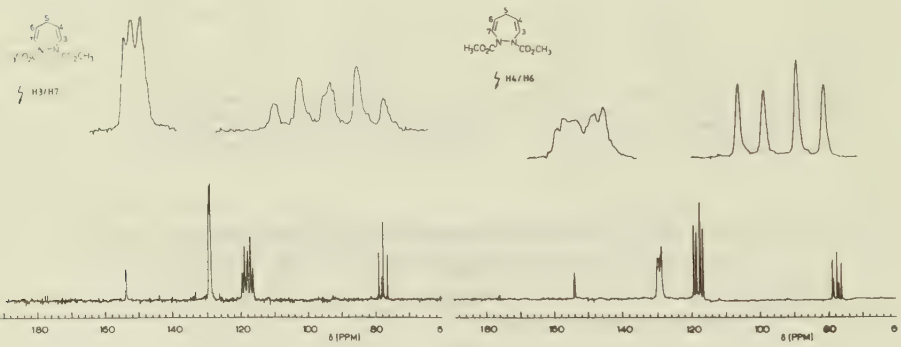
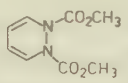


Abb. 59: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektren von 232 ($CDCl_3$; -20 °C; Auschnitte von 60 - 180 ppm) unter selektiver Entkopplung der Protonenfrequenzen δ = 6.75 ppm (links) und 5.2 ppm (rechts)

Selektive Entkopplungen bei tiefer Temperatur (Abb. 59) zeigen ähnliche Ergebnisse wie bei 235. Ein Einstrahlen der Protonenfrequenz von 6.75 ppm (H3,7) läßt die Signalgruppe um 128 ppm im wesentlichen unverändert, während aus den Linien von 116.3 bis 118.6 ppm ein "Quintett" entsteht, das die Überlagerung von vier Dubletts mit je einer Restkopplung von ca. 20 Hertz darstellt. Entkoppeln der 5.2 ppm-Protonen (H4,6) führt nur bei der tieffeldrigen Signalgruppe zu Verbreiterungen durch Restkopplung. Die Multiplettform ist allerdings wenig aussagekräftig, man kann ein Dublett von Multipletts vermuten. Insgesamt weisen die Experimente bei 232 darauf hin, daß ähn-

liche konformative Gegebenheiten vorliegen wie in den vorher untersuchten Diazepinen.
Ein bei 70 °C aufgenommenes ^{1}H-gekoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 232 liefert C,H-Kopplungskonstanten in der erwarteten Größenordnung (C5: ^{1}J = 128, ^{2}J = 3, ^{3}J = 9 Hz; C4,6: ^{1}J = 160 Hz; C3,7: ^{1}J = 186, ^{2}J = ^{3}J = 5 Hz).

7.2.2.7 ^{13}C-NMR-Spektren des Biscarbamats 63



63

Eigenartigerweise wurde das lange bekannte Dihydropyridazin 63[91] nie einer konformativen Untersuchung unterzogen, lediglich die Dynamik des 3,6-Diphenylderivats ist untersucht [284].
Dies könnte daran liegen, daß 63 bei Raumtemperatur ein ^{1}H-NMR-Spektrum ohne verbreiterte Signale besitzt und keine Hinweise auf gehinderte Rotation liefert.
Ein breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt jedoch ähnliche Effekte wie die untersuchten Siebenringe, die Gerüstkohlenstoffe treten als breite Banden auf. Es ist auch hier

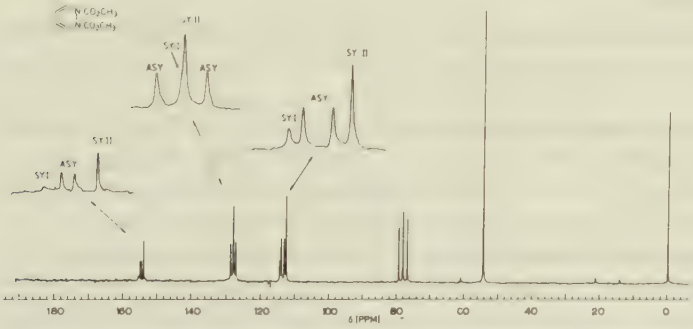


Abb. 60: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 63 ($CDCl_3$; -27 °C; breitbandentkoppelt; Teilspektren: 10-fache Dehnungen)
Legende siehe nächste Seite

Legende zu Abb. 60:

δ = 53.85 ppm (s; OCH_3)

δ = 111.42(SY II), 111.98,112.85(ASY), 113.29ppm (SY I) : C4,5

δ = 126.18(ASY), 126.85(SY I + SY II), 127.67 ppm (ASY) : C3,6

δ = 153.12(SY II), 153.81, 154.19(ASY), 155.20 (SY I): Carbonylresonanzen

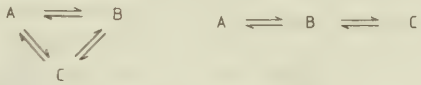
Die Zuordnung der Gerüstkohlenstoffe folgt aus den $^1J(C,H)$-Kopplungskonstanten (C4,5: 168 Hz; C3,6: 190 Hz).

möglich, bei tiefer Temperatur verschiedene Konformere auszufrieren, die dazu erforderlichen Temperaturen liegen aber deutlich tiefer als bei den Diazepinen 232, 234 und 235. Bei diesen liegen die Rotameren bereits bei 265K ausgefroren vor, das niedrigere Homologe 63 liefert bei dieser Temperatur noch deutlich austauschverbreiterte Spektren.
Die Linienzahlen und Intensitätsverhältnisse der olefinischen Kohlenstoffe legen die Vermutung nahe, daß auch beim unsubstituierten Sechsringbiscarbamat die gehinderte Rotation, und nicht, wie bei substituierten Spezies [285], eine Gerüstinversion der in diesem Temperaturbereich dominierende dynamische Prozess ist.
Die gefundenen Populationsverhältnisse der beiden symmetrischen Konformeren differieren etwas von den bei Siebenringen gefundenen.
Die tiefere "Ausfriertemperatur" legt nahe, daß die Aktivierungsenergie der Rotation bei 63 deutlich niedriger liegt als bei den Diazepinen. Dieser Befund stützt die Auffassung von BITTNER und GERIG [288], die bei Sechsringbiscarbamaten noch das Vorhandensein pyramidaler Stickstoffatome postulieren (s. S. 142). Es ist durchaus denkbar, daß auch bei 63 die beobachteten Rotamerensignale Koaleszenzsignale eines dynamischen Prozesses darstellen, der Invertomere von Rotameren ineinander überführt [288].

Für die oben beschriebenen Siebenringbiscarbamate konnte röntgenstrukturanalytisch ein völlig planarer Stickstoff mit reinen p-lone-pairs nachgewiesen werden, was (durch bessere N-CO-Überlappung) die höhere Rotationsbarriere erklärt.

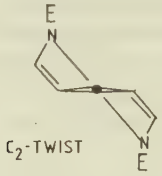
7.2.3 Diskussion der konformativen Möglichkeiten bei 232, 234 und 235

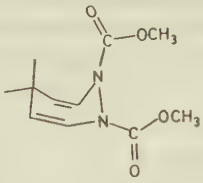
Es soll nun versucht werden, anhand des Erscheinungsbildes der Tieftemperaturspektren Aufschluß über die Art der konformativen Prozesse zu erhalten. Es ist notwendig, vor einer Bandenformanalyse durch ein Syntheseprogramm die Austauschprozesse klar zu definieren, da unterschiedliche konformative Prozesse unterschiedliche Austauschbeziehungen zur Folge haben. So ist das Aussehen eines Spektrums oft empfindlich davon abhängig, ob beispielsweise bei Vorhandensein dreier Spezies A, B und C alle drei miteinander im Gleichgewicht stehen ("austauschen") oder ob nur bestimmte Partner dies tun.



Mittlere Ringe zeichnen sich durch eine Vielzahl konformativer Möglichkeiten aus [61,295,296,297], die im vorliegenden Fall noch mit der Dynamik der Hydrazineinheit kombiniert werden müssen. Bei den synthetisierten Diazepinen müssen also verschiedene Gerüstinversionen und gehinderte Rotationen um die N-CO-Bindung diskutiert werden.
Als Gerüstkonformere kommen die Wannenform, die mehr oder weniger verdrillt sein kann, und eine Twistform mit einer C_2-Achse in Betracht (die C_2-Achse läuft durch das quartäre Kohlenstoffatom und die Mitte der N-N-Bindung, s. u.). Die Sesselform, die bei Sechsringen das wichtigste Konformer darstellt, kann hier nicht auftreten, da ein Ring dieser Größe

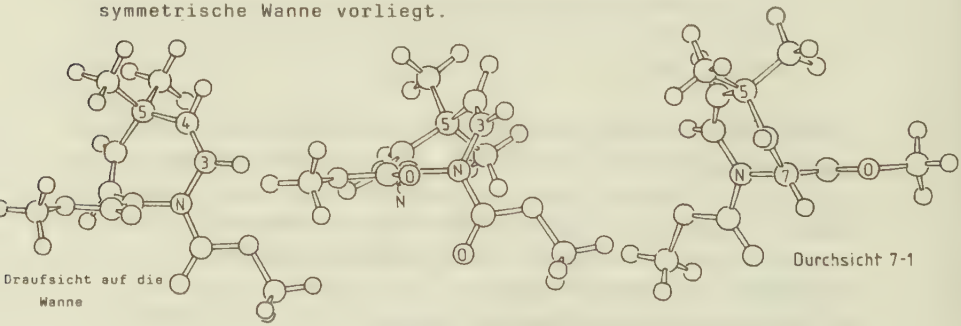
nicht zwei Doppelbindungen tragen kann, sondern höchstens eine [5].





verdrillte Wanne

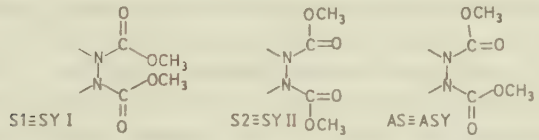
Laut Röntgenstrukturanalyse liegt 235 in einer im "Heck" stark verdrillten Bootform vor. Wählt man die vier olefinischen C-Atome als Bezugsebene, so liegt C5 als "Bug" über dieser, ebenso wie ein Stickstoffatom, während das andere etwas unter der Bezugsebene liegt. Die beiden einsamen Elektronenpaare stehen fast orthogonal (76°, s. Abschn. 7.4) zueinander, was dem Ideal des biplanaren Hydrazins [26] schon recht nahe kommt. Die p-Orbitale der Doppelbindungen und die lone-pairs bilden einen Winkel von 35 und 32°. Die im Kristall vorhandene Unsymmetrie wird in Lösung sicher durch einen niederenergetischen Gerüstinversionsprozess ausgeglichen, so daß im Temperaturintervall der durchgeführten NMR-Untersuchungen eine relativ symmetrische Wanne vorliegt.



Denkbar ist auch eine Wanneninversion, ohne daß die N-N-Bindung so verdrillt wird, daß die einsamen Elektronenpaare einander "passieren" müssen. Die Aktivierungsbarriere für ein solches Umklappen des "Bugs" der Wanne dürfte in der Dimension der entsprechenden Werte für Carbocyclen liegen (ca. 5-8

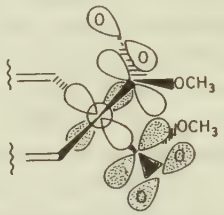
kcal/mol [296,297]), sollte also die NMR-Spektren erst bei -60 bis -80 °C beeinflussen. Die in dieser Arbeit untersuchten dynamischen Effekte der Diazepine spielen sich im Bereich von -10 bis 80 °C ab, sind also zu "hochenergetisch" für eine solche Ringinversion. Würde diese unter "Eklipsierung" der einsamen Elektronenpaare erfolgen, so wäre mit 18 bis 22 kcal/mol die Größenordnung erreicht, die auch aus der Linienformanalyse hervorgeht (s. Abschn. 7.3). In der Tabelle 7 sind Literaturbeispiele für Gerüstinversionen aufgelistet, die unter Torsion der N-N-Bindung verlaufen. Im vorliegenden Fall würde dieser Prozess aber zwischen NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Spezies ablaufen, er wäre nur dann beobachtbar, wenn der quartäre Kohlenstoff im Ring mit zwei verschiedenen Gruppen substituiert wäre.
Auszuschließen ist auch eine Gerüstinversion zwischen Wannen- und Twistform: liegen dann nämlich noch symmetrische und asymmetrische Esteranordnungen in den Gerüstinvertomeren vor (und dies ist anzunehmen), müßten bei langsamem Austausch sechs Konformere beobachtbar sein, was nicht gefunden wird.

Als beste Erklärung des Erscheinungsbildes der Tieftemperaturspektren bieten sich gehinderte Rotationen um die N-CO-Bindung an. ANDERSON und LEHN fanden diesen dynamischen Prozess bei ihren Sechsringbiscarbamaten [284,285] und beschrieben die relativen Anordnungen der Esterfunktionen wie folgt:



Es ist sicher zulässig, ähnliche Geometrien auch im vorliegenden Fall zu postulieren, wobei man aber nicht übersehen darf, daß die beiden Elektronenpaare am Stickstoff, und damit auch die Estergruppen, fast senkrecht aufeinander stehen (76°, s. 7.4). Aufgrund der Konjugation der Carbonylgruppen

mit den reinen p-lone-pairs der Stickstoffatome gibt es für jede Estergruppe nur zwei bevorzugte Anordnungen : syn- oder anti-Ständigkeit der Carbonylgruppe zur N-N-Bindung. Beispiel:



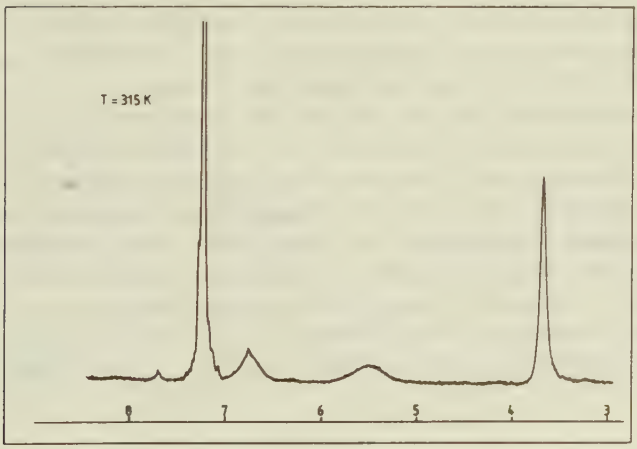
Durchsicht durch die N-N-Bindung

Diese Darstellung soll der Anordnung der Carbonylgruppen nach "innen" entsprechen und wird bei den Diazepinen 232, 234 und 235 der höher populierten Spezies SY II zugeschrieben. Diese Konformation liegt auch im Kristall vor. Im anderen symmetrischen Rotamer (CO außen) soll der Sauerstoff laut LEHN und ANDERSON [284,285] durch seine räumliche Nähe zu den olefinischen Protonen auf diese einen tieffeldverschiebenden Effekt ausüben (im Vergleich zum Konformer S2). Dieser Argumentation wurde bei der Zuordnung in den ^{1}H-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur gefolgt.
Eine Betrachtung von Molekülmodellen lehrt, daß sich die beiden Methoxygruppen der Siebenringe nicht in völlig gleicher chemischer Umgebung befinden: sie sind entweder etwas "oberhalb" oder "unterhalb" des Bugs der Wanne angeordnet. Da aber NMR-Daten im untersuchten Temperaturbereich (265 - 330K) diese Unsymmetrie nicht wiedergeben, muß ein zusätzlicher schneller Äquilibrierungsprozess stattfinden. Dieser könnte im bereits angesprochenen Umklappen des Buges bestehen, das bei ca. 300K die Spektren "symmetrisch macht".

7.3 Linienformanalysen von 234 und 235

7.3.1 Diazepin 234

Es sollte nun versucht werden, den beobacheteten dynamischen Prozess mit Hilfe des Syntheseprogramms DNMR5 [278] nachzuvollziehen und aus den gefundenen Geschwindigkeitskonstanten die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie zu gewinnen. In Fortführung der Reihe Vierring, Fünfring, Sechsring (Aktivierungsbarrieren: < 10, 13, 14 - 15 kcal/mol) wurde ein Wert von 17 - 20 kcal/mol für die Aktivierungsenergie der N-CO-Rotation erwartet.
Als Konformationssonde wurden im Fall 234 die Esterprotonen benutzt: das temperaturabhängige Verhalten ihrer Signalgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum sollte einer kompletten Linienformanalyse unterzogen werden. Näherungsformeln dürfen auf den vorliegenden Fall eines ungleich populierten Mehrseitenaustauschs nicht angewandt werden.
Die Abbildungen 61 und 62 zeigen Teilspektren (^{1}H-NMR) des Diazepins 234 am oberen und am unteren Ende des Temperaturintervalls des untersuchten dynamischen Prozesses. Das Spektrum der "ausgefrorenen" Rotameren findet sich auf Seite 144.



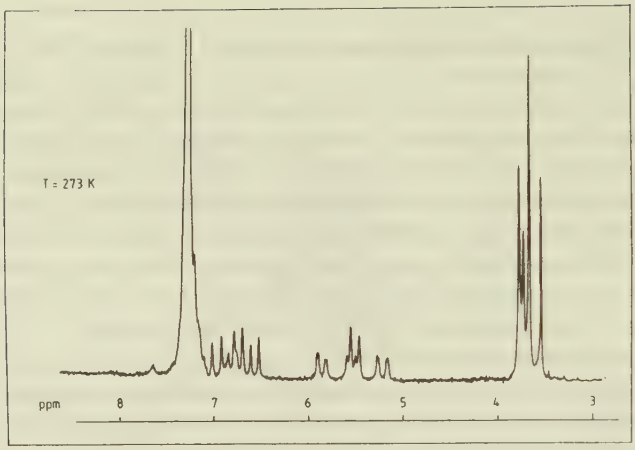


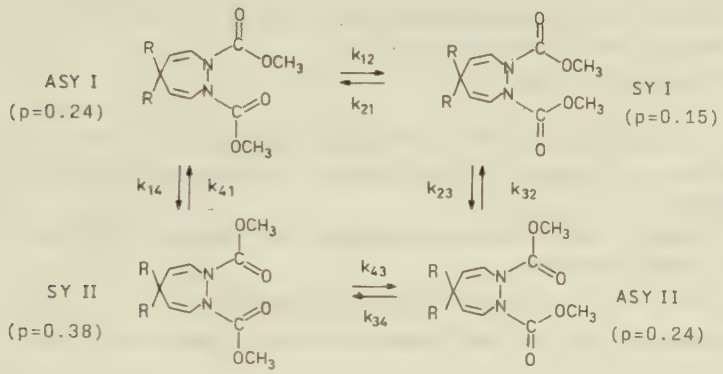
Abb. 61,62: ^{1}H-NMR-Spektren von 234 bei 315K (oben) und 273K (unten);(90 MHz; $CDCl_3$)

Der tatsächlich stattfindende Austauschprozess zwischen den drei Rotameren kann wie folgt formuliert werden:

SY I ⇌ ASY ⇌ SY II

Ein Austausch zwischen den symmetrischen Konformeren kann ausgeschlossen werden, da es unwahrscheinlich ist, daß beide Estergruppen des Siebenrings gleichzeitig rotieren.
Mit dieser Beziehung kann das Programm die experimentellen Spektren bei langsamem Austausch nur sehr schlecht und bei schnellem überhaupt nicht reproduzieren.Statt des gefundenen Singuletts berechnet das Programm für große Geschwindigkeitskonstanten immer ein Dublett. Dies liegt daran, daß die unterschiedlichen Methoxyprotonen der asymmetrischen Spezies auch untereinander austauschen, so daß das gesamte Problem rechnerisch als Vierseitenproblem behandelt werden muß. Aus der Spezies ASY werden zwei "Seiten" ASY I und ASY II, die jeweils

mit SY I und SY II austauschen, untereinander aber nicht. Dem Programm wurde also folgende Beziehung eingegeben:



Schema 17

$k_{12} = k_{32}$, $k_{34} = k_{14}$, k_{23} k_{21}, $k_{43} = k_{41}$

(Definitionen für ASY, SY I, SYII: s. S. 163)

Besonderes Augenmerk wurde möglichen Temperaturabhängigkeiten der chemischen Verschiebungen und Populationen der ^{1}H-NMR-Spektren der drei Rotameren gewidmet. Letzteres konnte nicht festgestellt werden. Die chemische Verschiebung der Esterprotonen der asymmetrischen Spezies erwies sich als temperaturabhängig und äußerte sich durch ein "Aufeinanderzuwandern" der beiden Singuletts auch in Temperaturbereichen, in denen kein Austausch stattfindet (223 - 263K), und wurde an zwei NMR-Geräten mit unterschiedlicher Meßfrequenz verifiziert. Die Abhängigkeit wurde als linear angenommen, im Bereich von 223 bis 278K bestimmt und auf Temperaturen schnellen Austauschs extrapoliert.

Für 90 MHz Meßfrequenz wurde folgende Beziehung gefunden:

$$\Delta\nu = a + kT$$

a = 34.88 Hz

k = 0.05664 Hz/K

$\Delta\nu$: Abstand der beiden Methoxysignale von ASY bei 90 MHz

k : Proportionalitätskonstante

T : Temperatur in Kelvin

Die Populationen der drei Konformeren wurden sowohl durch Integration als auch durch Ausschneiden und Auswiegen der Signale bestimmt.

Die Frequenz des Koaleszenzsinguletts bei höheren Temperaturen wurde nach der Formel

$$\nu_{mean} = p_A\nu_A + p_B\nu_B + p_C\nu_C \qquad 62)$$

berechnet und ist mit dem experimentell gefundenen Wert identisch.

Da es unmöglich war, dem Programm die experimentellen Spektren in digitaler Form zuzuführen, mußten die berechneten Spektren durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten nach dem "trial and error"-Verfahren angeglichen werden. Das Problem dabei ist, ein geeignetes Verhältnis der benutzten Geschwindigkeitskonstanten zu finden, das dann bei allen Temperaturen beibehalten wird. Man kann zwar für das kinetische Problem dieses Vierseitenaustausches vier Zeitgesetze aufstellen, die die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen beschreiben, diese sind jedoch nicht linear unabhängig.

Beispiel:

$$d[ASYI]/dt = -k_{12}[ASYI] - k_{14}[ASYI] + k_{21}[SYI] + k_{41}[SYII]$$

(s. Schema auf S. 167; kann für alle 4 Spezies formuliert werden)

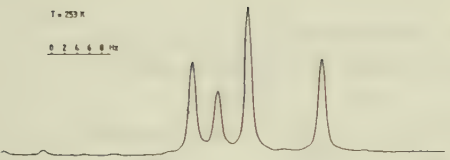
Man erhält zwei Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten:

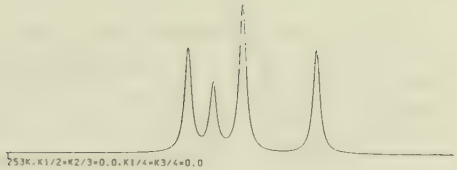
$$k_{21} = k_{23} = 1.600k_{12} = 1.600k_{32}$$

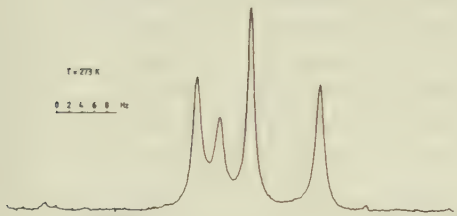
und

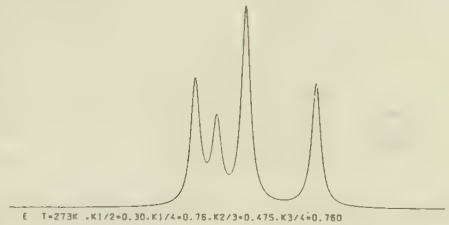
$$k_{14} = k_{34} = 1.583k_{43} = 1.583k_{41}$$

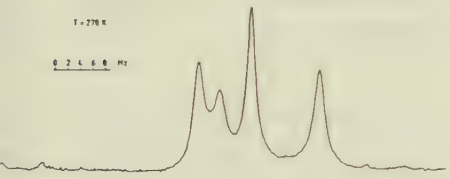
Das Verhältnis $k_{12} : k_{14}$ ist aber nicht erhältlich! Wenn man das Verhältnis der Populationen SY I und SY II dieser gesuchten

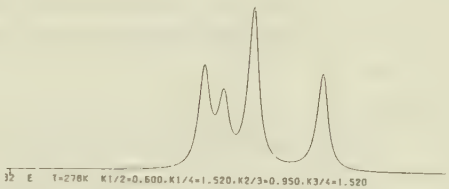

T = 253 K
0 2 4 6 8 Hz

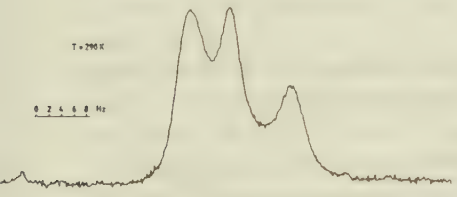

253K.K1/2=K2/3=0.0.K1/4=K3/4=0.0

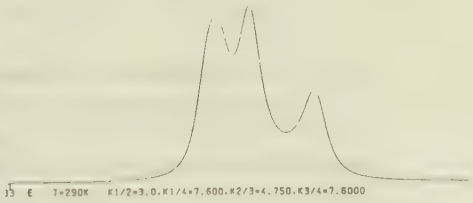

T = 273 K
0 2 4 6 8 Hz


E T=273K .K1/2=0.30.K1/4=0.76.K2/3=0.475.K3/4=0.760

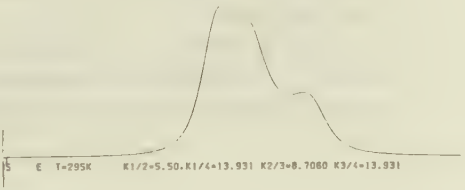

T = 278 K
0 2 4 6 8 Hz


32 E T=278K K1/2=0.600.K1/4=1.520.K2/3=0.950.K3/4=1.520


T = 290 K
0 2 4 6 8 Hz


33 E T=290K K1/2=3.0.K1/4=7.600.K2/3=4.750.K3/4=7.6000

T = 295 K
0 2 4 6 8 Hz


35 E T=295K K1/2=5.50.K1/4=13.931 K2/3=8.7080 K3/4=13.931

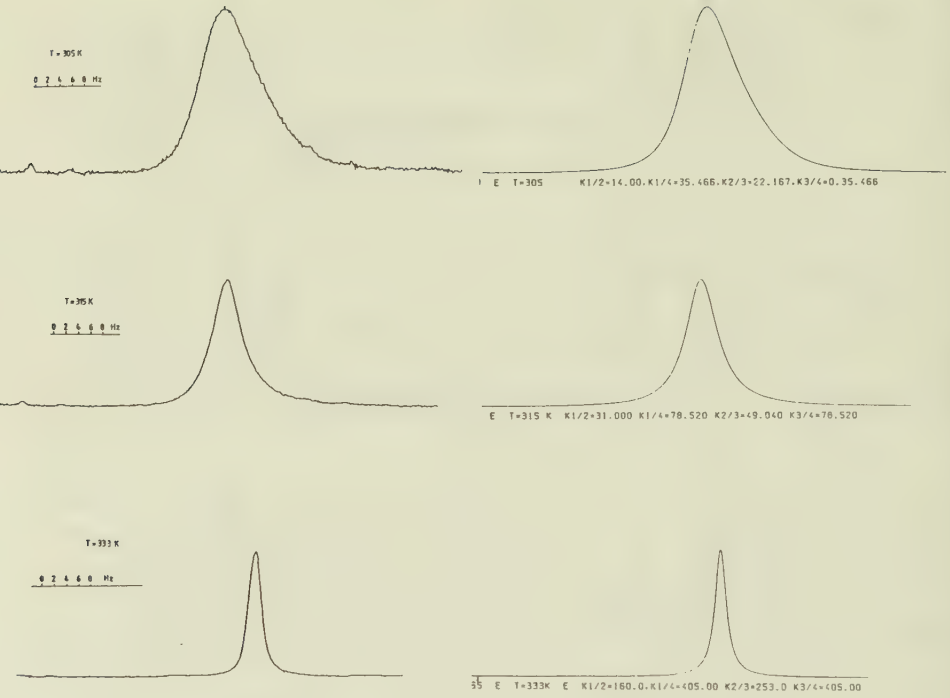


Abb. 63: Experimentelle (90 MHz) und berechnete Spektren der Methoxyprotonen in 234 von 273 bis 278K

Größe gleichsetzt,erhält man einen Satz Geschwindigkeitskonstanten, der die vier kinetischen Gleichungen erfüllt (k_{14} = 2.533 k_{12}; k_{23} = 1.600 k_{12}; k_{34} = k_{14}; lediglich diese Verhältnisse werden für den Input des vorliegenden Austauschproblems benötigt!).

In der Tabelle 10 sind die für die verschiedenen Temperaturen ermittelten chemischen Verschiebungen der vier austauschenden Seiten aufgelistet. Die Gesamtpopulation des Rotameren ASY wird

natürlich zu gleichen Teilen auf die in der Simulation auftretenden Seiten ASY I und ASY II aufgeteilt.

Temperatur(K)	ASY I	ASY II	SY I	SY II	k_{12}
253	520.90	500.38	516.90	512.20	0.00
273	520.41	500.88	"	"	0.30
278	520.16	501.12	"	"	0.60
290	519.88	501.41	"	"	3.00
295	519.73	501.56	"	"	5.50
305	519.44	501.84	"	"	14.00
315	519.16	502.12	"	"	31.00
333	518.65	502.63	"	"	160.00

Populationen: ASY I = ASY II =0.24; SY I =0.15; SY II = 0.38

Tabelle 10: Resonanzfrequenzen, Geschwindigkeitskonstanten und Populationen der Linienformanalyse von 234

Für den visuellen Vergleich der experimentellen und der synthetisierten Spektren muß ein möglichst großes Ausschreibeformat (ca. 30 × 30 cm) gewählt werden, damit auch kleine Änderungen der Linienform ausgewertet werden können. Es wurde im Bereich der Methoxyprotonen ein Maßstabsfaktor von 0.2 Hz/mm benutzt.
Die Abbildung 63 (S. 169/170) zeigt experimentelle und simulierte Spektren für die angegebenen Temperaturen.
Für jede Temperatur wurden die maximalen und minimalen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, die das experimentelle Spektrum gerade nicht mehr wiedergeben.
Da das "chemische System" 234 nur aus drei Konformeren besteht, für die Berechnung aber ein Vierseitenaustauschformalismus benutzt wird, müssen die Geschwindigkeitskonstanten des Prozesses (s. Schema 17, S.167) mit einem statistischen Faktor versehen werden, ehe sie einer Arrheniusbehandlung unterzogen werden. Dessen Größe richtet sich danach,daß die asymmetrische Spezies

ASY auf zwei gleich populierte Seiten ASY I und ASY II aufgeteilt werden muß. Die Aktivierungsenergie der Reaktion ASY ⇌ SY I beispielsweise hängt von der Geschwindigkeitskonstanten k_{ges} ab, die sich additiv aus k_{12} und k_{32} zusammensetzt, d. h. $k_{ges} = 2\ k_{12}$!

Die Abbildung 64 zeigt die Arrheniusgerade für den Prozess ASY ⇌ SY I.

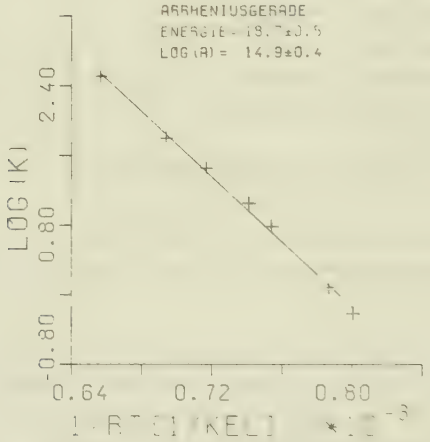


Abb. 64: Arrheniusgerade für den Prozess ASY ⇌ SY I von 234

$$E_A = 18.7 \pm 0.5 \text{ kcal/mol } (78.5 \pm 2.1 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^{\neq}_{298} = 18.15 \text{ kcal/mol} (76.2 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^{\neq}_{298} = 15.93 \text{ kcal/mol} (66.90 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S^{\neq} = 7.42 \text{ cal/grd mol} (30.24 \text{ J/grd} \times \text{mol})$$

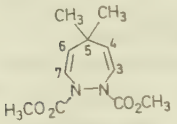
Die Aktivierungsbarriere der N-CO-Rotation liegt also bei dem betrachteten Siebenringbiscarbamat deutlich über den Werten der Sechsringanaloga.
Den Beweis, daß nur die in Schema 17 (S. 167) postulierten Austauschprozesse stattfinden, liefert das DNMR-Programm

selbst: läßt man "verbotene" Austauschprozesse zu (z. B. ASY I ⇌ ASY II oder SY I ⇌ SY II), indem man für die betreffende Temperatur größenordnungsmäßig zutreffende Konstanten eingibt, so weicht das Aussehen der simulierten Spektren deutlich von dem der experimentellen ab.
Die Tatsache, daß nur der formulierte Vierseitenaustausch mit den beschriebenen Restriktionen (SY I und SY II tauschen nicht aus) die experimentellen Spektren gut wiedergibt, stützt auch die Art des geforderten konformativen Prozesses, die gehinderte Rotation: es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, daß es vier weitere Konformationen gibt, die nach dem gleichen Schema austauschen.

7.3.2 Diazepin 235

Die in dieser Arbeit synthetisierten Siebenringe stellen einen strukturell neuen Diazepintyp dar. Es ist sicher sinnvoll, zahlenmäßige Aussagen über eine wichtige Eigenschaft dieser Hydrazinderivate, nämlich die gehinderte N-CO-Rotation, auf eine breitere Basis zu stellen als es eine einzige Linienformanalyse darstellt.
Es soll daher am Dimethylderivat 235 die gefundene Größenordnung überprüft werden, um auszuschließen, daß die ermittelte, relativ hohe Aktivierungsenergie bei 234 von der Substitution am quartären Kohlenstoffatom abhängt.
Da die Estergruppen bei 235 nicht so große Verschiebungsdifferenzen aufweisen wie bei 234, wird hier das dynamische Verhalten der Olefinresonanzen untersucht. Dies hat auch den Vorteil, daß komplexe, linienreiche Spektren empfindlicher auch auf kleinere Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten ansprechen [298] als einfache Systeme. Sie zeigen auch meist über ein größeres Temperaturintervall "Struktur" als Spektren mit wenigen Linien,die schon bei mäßig hohen Geschwindigkeitskonstanten koaleszieren und dann unempfindlicher auf Parameteränderungen reagieren.
Der Simulation der Teilspektren der olefinischen Protonen von 235 werden die auf Seite 150 gemachten Annahmen zugrunde

gelegt.
Eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen konnte nicht festgestellt werden.
Folgende Frequenzen und Populationen fanden Verwendung:



SY I: H3,7 = 8.5 Hz, H4,6 = 129.5 Hz; p = 0.20

SY II: H3,7 = 10.5Hz, H4,6 =134.5 Hz, p = 0.32

ASY : H3 = 0.0 Hz, H4 =135.6 Hz, H6 = 128.5 Hz, H7 = 19.5 Hz; p = 0.48

Das Problem mußte natürlich wieder als Vierseitenproblem behandelt werden, das Rotamer ASY wurde wieder zu gleichen Teilen auf die Seiten ASY I und ASY II aufgeteilt.
Folgende Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten fanden Verwendung: $k_{14} = k_{34} = 1.60\ k_{12}$; $k_{23} = 1.20\ k_{12}$ (es gelten die gleichen Austauschverhältnisse wie in Schema 17).
Folgende k_{12}-Werte wurden benutzt:

Temp.: (K)	265	275	280	285	290	295	300	305
k_{12} :	0.1	0.6	1.0	2.2	3.7	5.2	8.0	16.0

Die Arrheniusbehandlung erfolgte unter den gleichen Prämissen wie bei 234. Es ergab sich folgende Arrheniusgerade:

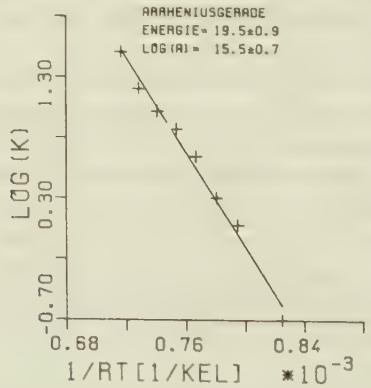
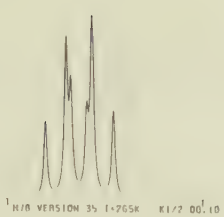
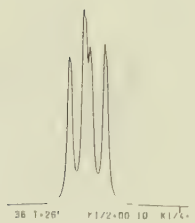


Abb. 65: Arrheniusgerade für den Prozess ASY → SY I von 235

265 K

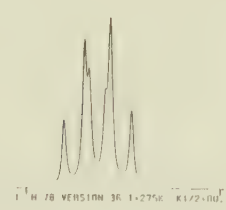
265K

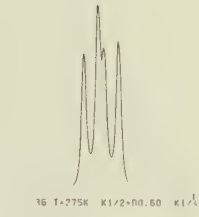


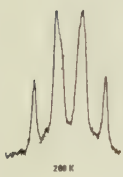


275 K

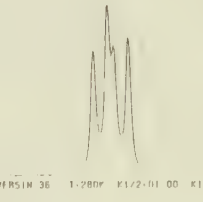
275 K

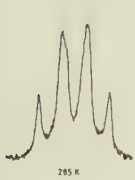




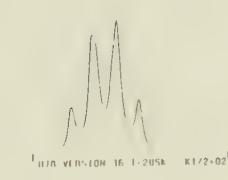

280 K

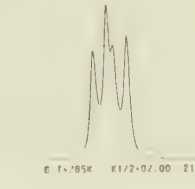
280 K

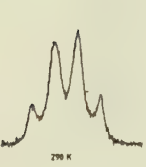



285 K

285 K

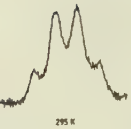




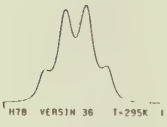

290 K

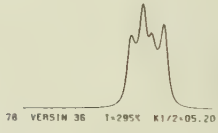
290 K

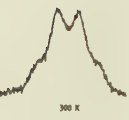
H 78 VERSION 36 T=290K K1/2=03.70

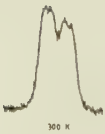

295 K

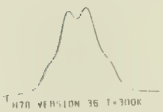
295 K

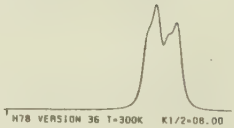

H78 VERSION 36 T=295K

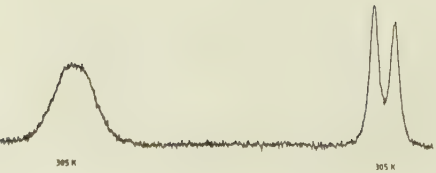

78 VERSION 36 T=295K K1/2=05.20

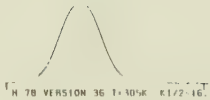

300 K


300 K


H78 VERSION 36 T=300K


H78 VERSION 36 T=300K K1/2=08.00


305 K
305 K


H 78 VERSION 36 T=305K

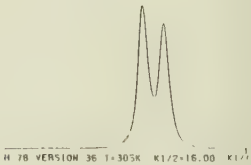

H 78 VERSION 36 T=305K K1/2=16.00

Abb. 66 (S. 175/176): Experimentelle (80 MHz, $CDCl_3$) und berechnete Spektren der olefinischen Protonen von 235 im Temperaturbereich 265 - 305K

Es ergeben sich folgende Aktivierungsparameter:

E_A - 19.5 ± 0.9 kcal/mol (81.9 ± 3.8 kJ/mol)

log A = 15.5 ± 0.7

$\Delta H^{\neq}_{287}$ = 18.9 ± 0.9 kcal/mol (79.4 ± 3.8 kJ/mol)

$\Delta G^{\neq}_{287}$ = 15.9 kcal/mol (66.8 kJ/mol)

$\Delta S^{\neq}$ = 10.4 cal/grd × mol (43.7 J/grd × mol)

Auch für den Fall 235 kann mit dem Programm DNMR5 bewiesen werden, daß nur die beschriebenen Austauschprozesse stattfinden. Die untenstehende Abbildung zeigt nebeneinander ein Teilspektrum von 235 mit "erlaubten" Austauschbeziehungen gemäß Schema 17 (S. 167) und ein solches, bei dem zusätzlich Austausch zwischen ASY I und ASY II sowie SY I und SY II stattfindet (bei vergleichbarer Größe der Geschwindigkeitskonstanten in beiden Teilspektren). Letzteres weicht erkennbar von dem mit den tatsächlichen dynamischen Verhältnissen ab.

"erlaubter Austausch" "unerlaubter Austausch"

7.3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Linienformanalysen

Die Ähnlichkeit der gefundenen Aktivierungsparameter (234: E_A = 18.7 kcal/mol; $\Delta S^{\neq}$ = 7.4 cal/grd × mol; $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 15.9 kcal/mol; 235: E_A = 19.5 kcal/mol; $\Delta S^{\neq}$ = 10.4 cal/grd × mol; $\Delta G^{\neq}_{287}$ = 15.9 kcal/mol) unterstreicht, daß es sich bei den untersuchten dynamischen Prozessen um solche gleichen Typs handelt, nämlich um gehinderte Rotation um die partielle N-CO-Doppelbindung. Dies ist im untersuchten Temperaturintervall der einzige auftretende dynamische Prozess, Gerüstinversionen können in diesem Bereich ausgeschlossen werden.
Die Größenordnung der Rotationsbarriere paßt in den von der Ringgröße abhängigen Trend bei cyclischen Biscarbamaten (s. Tab.8, S. 141). Dieser ist bei Abwesenheit sterischer Restriktionen ausschließlich abhängig vom Charakter der einsamen Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen. Der Vierring kann aus Spannungsgründen keine zwei (fast) orthogonalständige, reine p-lone-pairs tragen [272], sondern besitzt solche mit hohem s-Anteil (ca. sp^3). Bei Fünf- und Sechsringbiscarbamaten nimmt der p-Charakter zu, sie nähern sich der "Idealgeometrie" [26] der biplanaren Hydrazine [178,284,285,288], ohne diese jedoch zu erreichen: auch Sechsringbiscarbamaten wird noch eine Restpyramidalität am Stickstoff zugeschrieben[288], was sich auch in den Rotationsbarrieren wiederspiegelt ($\Delta G^{\neq}_{265}$ = 14.3 kcal/mol [288]).
Die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Diazepine 232, 234 und 235 scheinen nun das Ideal des planaren Stickstoffs erreicht zu haben. Die Röntgenstrukturanalyse von 235 (s. Abschnitt 7.4) weist zwei nahezu planare Stickstoffatome im Hydrazinfragment aus, die in idealer Weise mit den Carbonylgruppen in "Amidresonanz" treten können. Die beiden Amidfragmente (und damit die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome) stehen zueinander in einem Winkel von ca. 80°, d. h. die Ringgröße läßt fast die von akzeptorsubstituierten Hydrazinen erstrebte Orthogonalständigkeit [26] zu. Die Konjugation mit

den beiden olefinischen Doppelbindungen ist mit einem "Abkippwinkel" von jeweils ca. 30° (s. 7.4) nicht ideal und trägt zur Hinderung der N-CO-Rotation vermutlich wenig bei. Man könnte im Gegenteil vermuten, daß die Doppelbindungen die Aktivierungsschwelle sogar etwas absenken, indem sie den Übergangszustand der Rotation stabilisieren, da bei nicht mehr vorhandener N-CO-Überlappung eine solche zwischen dem einsamen Elektronenpaar und der C-C-Doppelbindung mehr zum Tragen käme (diese These müßte an der hydrierten Spezies verifiziert werden).
Die röntgenstrukturanalytisch gefundene Planarität der Stickstoffatome findet also ihren Niederschlag in der Größe der Rotationsbarrieren, die die höchsten bei cyclischen Biscarbamaten gefundenen Werte darstellen [26] und die Dimension der acyclischen Analoga erreichen [41] ($\Delta G^{\neq}$ = 20 - 24 kcal/mol). Leider existieren kaum Literaturvergleichswerte für die gefundenen $\Delta S^{\neq}$-Werte. Der relativ hohe positive Wert dieser Größe im vorliegenden Fall spricht dafür, daß der Übergangszustand "ungeordneter" ist als der Grundzustand, was mit der Vorstellung der Aufhebung der N-CO-Rotation im Einklang steht.

7.3.4 Fehlerdiskussion

Der Temperaturfehler in den hier ausgewerteten Messungen dürfte maximal ein Grad betragen, die mittlere Abweichung um 0.5 Grad liegen. Die Genaugkeit der Temperaturregelung wurde immer wieder mittels eines Thermoelements geprüft.
Eine statistische Gewichtung der Datenpunkte wurde nicht vorgenommen. Die Auswertungen leiden also am Grundübel der dynamischen NMR-Spektroskopie, daß die Daten in den Extrembereichen der Temperatur von größtem Gewicht sind, die DNMR-Spektren hier aber am schwierigsten auszuwerten und zu simulieren sind, da sie hier am unempfindlichsten auf Parameteränderungen reagieren.
Für die Präzision der Werte ermittelten Werte spricht der Umstand, daß die austauschenden Systeme nicht zu einfache

Spektren besitzen. Schon im Fall der Methoxyprotonen in 234 (ungleich populierter Vierseitenaustausch) sorgt die Komplexität des Systems dafür, daß auch kleine Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten die Linienform sichtbar beeinflussen. Im Vergleich zum gleichpopulierten Zweiseitenaustausch sind solche Systeme weniger "fehleranfällig". Dies gilt erst recht für den gekoppelten Vierseitenaustausch in 235. Den hier ermittelten Werten kann man sicher einiges Vertrauen entgegenbringen. Weiterhin spricht für die Güte der Aktivierungsparameter, daß die beiden untersuchten Fälle 234 und 235 recht ähnliche Werte liefern, und zwar in Bezug auf $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$.

7.4 Röntgenstrukturanalyse von 235

Die Bezifferungsweise des umseitig abgebildeten ORTEP-Plots weicht von der bisher im Text verwendeten ab. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel gemäß diesem Modus finden sich im Anhang (VI).
Das Diazepin 235 liegt in einer im "Heck" verdrillten Bootform vor. Legt man durch die vier olefinischen Kohlenstoffatome eine Bezugsebene, so liegen C5 als "Bug" und eines der Stickstoffatome deutlich über dieser, während das andere wenig darunter liegt. Die Estergruppen stehen so, daß die beiden Carbonylsauerstoffe nach "innen" zeigen, was der im Abschnitt 7.3 als SY II bezeichneten Konformation entspricht. Die Stickstoffatome sind fast völlig planar, ihre lone-pairs bilden einen Diederwinkel von 76°.

7.5 Vergleich von röntgenstrukturanalytischen Daten mit Ergebnissen einer MNDO-Rechnung mit Optimierung

Zur Berechnung der Geometrie von 235 wurden dem MNDO-Programm relativ grobe Startkoordinaten eingegeben, die benötigte Rechenzeit zur Optimierung betrug mehr als 100 000 Sekunden (Telefunken TR 440), womit wieder einmal gezeigt wird, daß

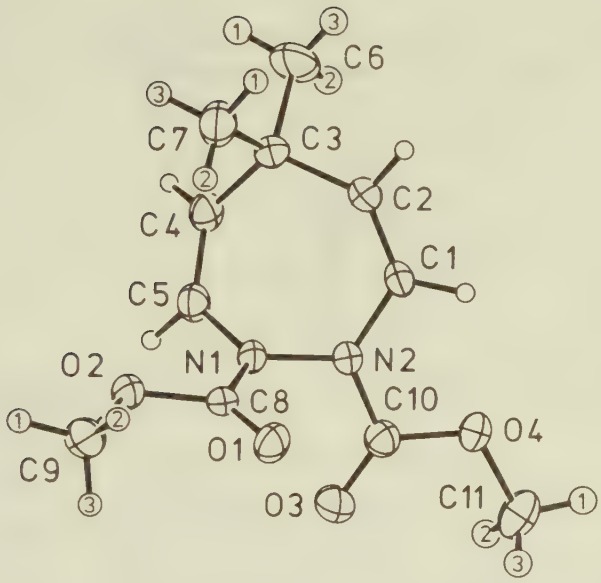
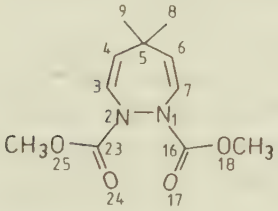
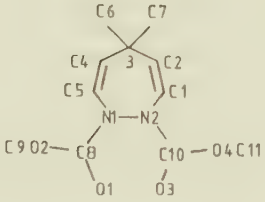


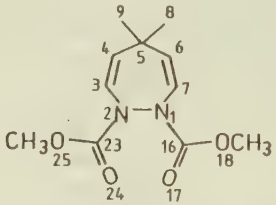
Abb. 67: ORTEP-Plot von 235





Gegenüberstellung der Bezifferungsweise im Text und in der Röntgenstrukturanalyse

quantenchemische Berechnungen an komplizierten Heterocyclen rechenzeitintensiv sind und meist nur zu mäßigen Ergebnissen führen.
Vergleich der Bindungslängen der MNDO-Rechnung mit der Röntgenstrukturanalyse (RSA; Zahlenwerte in Angström):



Bindung(s. oben)	MNDO		RSA		mittlere Abweichung
1-2 :	1.396		1.389		0.007
2-3, 1-7 :	1.439	1.440	1.406	1.417	0.028
3-4, 6-7 :	1.347	1.347	1.314	1.309	0.036
4-5, 5-6 :	1.526	1.523	1.513	1.505	0.016
5-8, 5-9 :	1.560	1.560	1.559	1.534	0.014
1-16,2-23 :	1.427	1.437	1.362	1.372	0.065
16-17,23-24:	1.225	1.226	1.203	1.189	0.029
16-18,23-25:	1.360	1.359	1.345	1.333	0.021

Bei Doppelbindungen und partiellen Doppelbindungen ist der Fehler der Rechnung relativ groß.
Der N-CO-Bindungsabstand (1.31 A) beweist den hohen Doppelbindungscharakter dieser Bindung, der sich auch in der relativ hohen Rotationsbarriere manifestiert. Der kurze N-N-Bindungsabstand wird durch die Orthogonalständigkeit der p-lone-pairs ermöglicht, die repulsiven Wechselwirkungen sind dadurch minimisiert.

Vergleich einiger Diederwinkel:

Winkel		MNDO	RSA
3-2-1-7	:	98.09	76.3
16-1-2-23	:	111.44	79.0
3-2-1-16	:	98.10	97.7
7-1-16-18	:	9.55	1.5 d.h. fast reines p-lone-pair
2-1-16-17	:	8.95	2.7 "
7-1-16-17	:	171.74	179.1
6-7-1-16	:	111.50	156.34
1-2-23-24	:	- 8.95	2.0

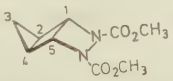
8. SEMIEMPIRISCHE BERECHNUNGEN AN DEN DIAZETIDINEN 49, 92 UND 203
PHOTOELEKTRONENSPEKTREN VON 49 UND 203

8.1 Semiempirische Berechnungen

Mit Hilfe der semiempirischen Rechenmethoden MNDO [195], MINDO/3 [197] und CNDO/2 [196] wurde versucht, Grenzorbitalenergien und Strukturparameter der Bicyclen 49 und 92 sowie des Hausans 203 zu ermitteln.

49

92



203

Die Tabelle 11 faßt einige berechnete Eigenschaften in Abhängigkeit von der Rechenmethode zusammen.

Wie schon der Wert für die Bildungswärme andeutet, scheint das CNDO/2-Modell für solche heterocyclischen Systeme wenig geeignet zu sein (für die CNDO/2-Rechnung wurde ein optimierte

	49(MNDO)	49(MINDO/3)	49(CNDO/2)
1. Ionisationspot.(eV)	-10.09(n_-)	-8.39(n_-)	-11.68(n_-)
2. "	-10.66(π)	-9.63(σ)	-12.78(delok.)
		-10.33(π)	
LUMO-Energie(eV)	-0.02(π^*)	0.99(π^*)	3.57(π^*CO)
Bildungswärme(kcal/mol)	-71.67	-119.22	-4771.96
Dipolmoment(Debye)	4.127	5.096	3.767

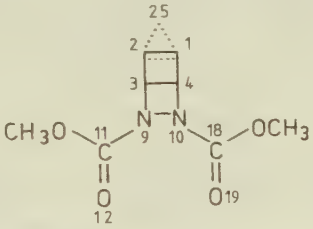
	92(MNDO)	203(MNDO)
1. Ionisationspot.(eV)	-10.08(n_-)	-10.09(n_-)
2. Ionisationspot.(eV)	-11.48(CO)	-11.21(Walsh-Orb.)
LUMO-Energie(eV)	0.77(σ^*)	0.71(as.W.)
Bildungswärme(kcal/mol)	-114.68	-73.47
Dipolmoment(Debye)	4.03	4.07

Tabelle 11: Berechnete Eigenschaften einiger Diazetidine

MNDO-Geometrie benutzt).
MNDO und MINDO/3 ermitteln ähnliche Geometrien, Unterschiede ergeben sich nur im Diazetidinring, wo letzteres Modell den N-N-Abstand vermutlich zu kurz bestimmt, wie es dies auch bei anderen Hydrazinderivaten tut [198]. Der N-N-Abstand beträgt laut MINDO/3 1.378 Angström, was mit dem Wert im Diazepin fast übereinstimmt. Im Diazetidin sind aber die repulsiven Wechselwirkungen der hier etwa sp^3-hybridisierten einsamen Elektronenpaare sicher höher anzusetzen als im Siebenring, wo die p-lone-pairs orthogonal stehen.
Ein interessantes Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß sowohl MNDO als auch MINDO/3 die für akzeptorsubstituierte Diazetidinderivate typische Pyramidalität der beiden Hydrazinstickstoffe [272] richtig wiedergeben und nicht etwa ein biplanares Hydrazinfragment berechnen. MNDO ermittelt für 49 und 92 einen Diederwinkel 11-9-10-18 von 93 und 94°. Auch der Winkel 3-4-10-18 gibt Auskunft über die Pyramidalität der Stickstoffe (s. unten), man erkennt,daß MINDO/3 den Stickstoff etwas

"flacher" sieht. Die folgende Abbildung zeigt die geometrischen Verhältnisse des Diazetidinrings in 49 und 92 und stellt zugleich in etwa das von MNDO berechnete, ziemlich reine n-HOMO für 49 dar, Die zweite n-Kombination ist wesentlich mehr σ-gekoppelt.

n-HO



Die Tabelle 12 listet einige Bindungsabstände der erwähnten Diazetidine auf (Nummerierung nach obigem Schema).

Bindung	203(MNDO)	92(MNDO)	49(MNDO)	49(MINDO/3)
1-25 :	1.532			
1-2 :	1.565	1.557	1.359	1.351
1-4 :	1.544	1.557	1.531	1.525
2-3 :	1.543	1.554	1.531	1.523
3-4 :	1.585	1.569	1.584	1.551
3-9 :	1.505	1.505	1.506	1.453
4-10 :	1.501	1.500	1.505	1.458
9-10: :	1.406	1.407	1.407	1.378
9-11 :	1.443	1.444	1.443	1.383
11-12 :	1.224	1.224	1.224	1.216
Dieder-, winkel				
2-3-4-10 :	-119	-120	-119	-117
4-3-9-11 :	130	130	129	153
3-4-10-18 :	133	134	132	158
11-9-10-18:	94	94	94	94

Tabelle 12: Berechnete Bindungsabstände (Angström) und Bindungswinkel (°)

8.2 Photoelektronenspektren von 49 und 203

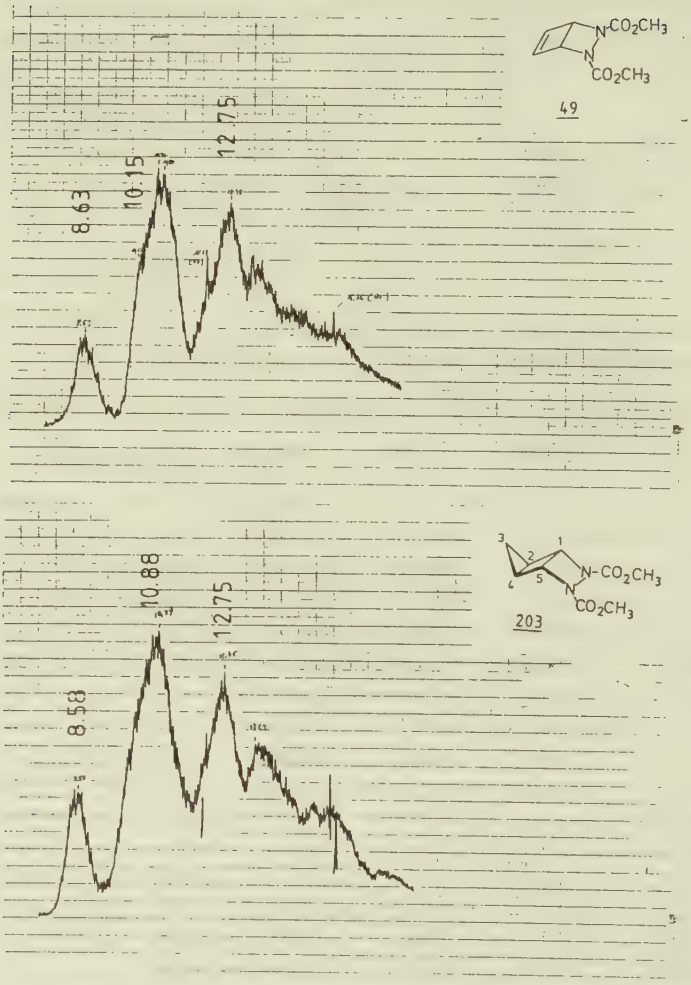


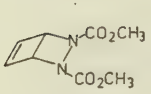
Abb. 68,69: Photoelektronenspektren von 49 (oben) und 203

49(MINDO/3)	49(MNDO)	49(PE)	203(MNDO)	203(PE)
-8.39(n_-)	-10.09(n_-)	8.63	-10.09(n_-)	8.58
-9.63(σ)	-10.66(π)	10.15	-11.21(W)	ca.10.10
-10.18(σ)	-11.50 -	9-11	-11.47 -	9-11
-10.33(π)	-11.79(n_0)		11.79(n_0)	
-10.77(n_+)	-12.33(n_+)		-12.00 -	
-10.98-			-12.95(n_+)	
-11.17(n_0)				

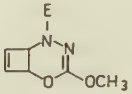
Tabelle 13: Berechnete und experimentelle Ionisationsenergien (eV) von 49 und 203

Das erste Ionisationsereignis bei 8.63(49) und 8.58 eV(203) ist sicher der n_+-Kombination der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome zuzuschreiben. Es wird für 49 von MINDO/3 ziemlich genau getroffen, während MNDO für beide Moleküle ein n_--HOMO von -10.09 eV berechnet. Auch das π-MO von 49 wird von MINDO/3 ziemlich genau getroffen, allerdings schiebt diese Methode zwei σ-MO's dazwischen, so daß die Orbitalabfolge unkorrekt wiedergegeben wird. Die zweite Bande (9-11 eV) in beiden Spektren scheint sechs Ionisationsereignisse zu beinhalten, neben π-MO bzw. Walsh-MO wahrscheinlich noch vier der einsamen Elektronenpaare der vier Sauerstoffatome sowie die n_+-Kombination der Hydrazineinheit. Letztere ist also nicht genau zuzuordnen, somit ist auch der "Split" der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs nur zu schätzen, er dürfte 2 bis 2.3 eV betragen und liegt somit in der Größenordnung des 1,2-Dimethyl-1,2-diazetidins [29]. Die n_+-Kombination wird für 49 von MINDO/3 wieder genauer getroffen als von MNDO, dessen Abweichung in der gleichen Größenordnung liegt wie für n_-. Die n_+-Kombination wird von beiden Methoden für beide Moleküle als stark σ-gekoppelt ermittelt, bei 203 ist es nicht möglich, dieses MO im Computeroutput genau zuzuordnen.
Im Vergleich zum Dialkylhydrazin senken die beiden Estergruppen die Ionisationen der n-Kombinationen um ca. 0.6 eV ab [29,31,32], der "Split" bleibt hingegen ziemlich gleich, was für etwa vergleichbare Geometrie der Diazetidine spricht und LANDIS' Postulat über akzeptorsubstituierte Diazetidine stützt.

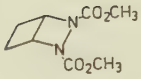
IV. ZUSAMMENFASSUNG



49



84

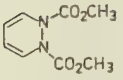


92

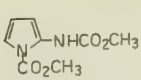
110

107

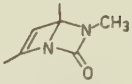
111



63



65



53

66

67

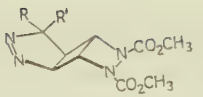
1) Durch Variation der Photolysebedingungen wurde die Synthese von 49 optimiert, so daß es in präparativ verwertbaren Mengen zugänglich ist und seine Reinigung nicht mehr durch den nach der Originalvorschrift anfallenden großen Anteil des Pyrrolderivats 65 erschwert ist.

2) Um einen Einblick in das Umlagerungsverhalten cyclischer Hydrazine kleiner und mittlerer Ringgröße zu erhalten, wurden 49, sein hydriertes Analogon 92 und das monocyclische Hydrazin 63 Thermolysereaktionen unterworfen.
49 reagiert im Sinne einer [3,3]-sigmatropen Verschiebung unter Beteiligung einer Estercarbonylfunktion und der olefinischen Doppelbindung zum Oxadiazin 84. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt von der Pyramidalität des Stickstoffs und damit von der Ringgröße des beteiligten Biscarbamats ab, wie durch Vergleich mit literaturbekannten Reaktionen höherhomologer Biscarbamate nahegelegt werden konnte. Es finden sich keine Anzeichen auf die Bildung von 63, welches nach Erfahrungen mit anderen Bicyclo[2.2.0]hexenderivaten erwartet wurde. Es handelt sich um das seltene Beispiel einer thermischen Reaktion eines anellierten Cyclobutens, bei der diese Struktureinheit trotz ihrer thermischen Labilität im Thermolysepro-

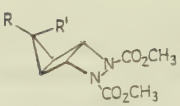
dukt wieder auftaucht. Betrachtungen auf der Basis des Carpenter-Modells lassen es plausibel erscheinen, daß 49 nicht in erwarteter Weise unter Ringöffnung zum Sechsring reagiert: im Gegensatz zu 3-donorsubstituierten Cyclobutenen ist für die Ringöffnung von 49, formal ein bisdonorsubstituiertes Cyclobuten mit zusätzlicher Konjugationsmöglichkeit der Donorgruppen, ein nach diesem Modell ungünstiger Übergangszustand zu durchlaufen.
84 reagiert photochemisch zu 49 zurück.

3) 92 reagiert thermisch in einem Primärschritt zum isolierbaren Divinylhydrazin 110, welches das erste charakterisierte Divinylhydrazinderivat darstellt. In einer thermischen Folgereaktion geht 110 eine durch die Labilität der N-N-Bindung erleichterte Cope-Umlagerung zum Bisimin 107 ein, welches nicht isoliert werden konnte, sondern sofort unter Abspaltung von Carbaminsäureester zum Pyrrolester 111 weiterragiert.
Durch diese Reaktionssequenz konnte gezeigt werden, daß das anellierte Diazetidin 92 wie ein typisches, carbocyclisches Bicyclo[2.2.0]hexanderivat reagiert und der Primärschritt der Reaktion nicht von der Labilität der Hydrazinbindung beeinflußt wird. Diese trägt erst dann zum Reaktionsgeschehen bei, wenn ein spannungsfreies, zu einer pericyclischen Reaktion fähiges Molekül wie z. B. 110 vorliegt.

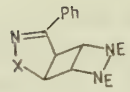
4) Ebenfalls wegen der Labilität der Hydrazinbindung geht 63 leicht eine thermische Umlagerung zum Pyrrolderivat 65 ein, deren Primärschritt eine elektrocyclische Ringöffnung zum 1,6-Diazahexatrien 66 ist. Diese Reaktion wird in der Literatur als photochemische Konkurrenzreaktion zum photochemischen Ringschluß von 63 zu 49 beschrieben. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß diese Reaktion keine Photoreaktion ist, sondern ausschließlich thermisch abläuft. Als Mechanismus wird eine der Bildung von 66 nachfolgende thermische [4+2]-"criss-cross"-Cycloaddition zum Bicyclus 67 vorgeschlagen, der dann zu 65 ringöffnet.



30



31



280

5) Durch Cycloaddition von 49 mit Diazoalkanen $RR'CN_2$ (R,R' = -H, $-CH_3$,-Ph, Fluorenyliden; R = CH_3, R' = Ph) wurden tricyclische Pyrazoline 30 mit anti-Anordnung der drei Ringe dargestellt. Grenzorbitalbetrachtungen legen eine HOMO-Dipol-kontrollierte Reaktion nahe. Die Struktur der Addukte wurde durch ausführliche ^{13}C-NMR-Untersuchungen bewiesen.

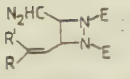
6) Durch dipolare Addition von Diphenylnitrilimin bzw. Benzonitriloxid an 49 wurden die Tricyclen 280 (X = O, NPh) erzeugt. Die Thermolyse dieser Gebilde führt nicht zu definierten Produkten.

7) Das Photopyrimidon 53 erwies sich bei dipolaren und carbenartigen Additionsversuchen als inert. Als Grund wird die weitgehende Abschirmung der Doppelbindung durch die Methylgruppen angesehen.

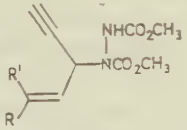
8) Die Thermolysen der aromatisch substituierten Pyrazoline 30 (R, R' = Ph, Fluorenyliden) führen unter milden Bedingungen in quantitativen Ausbeuten unter Beibehaltung der anti-Verknüpfung der Ringe zu den Hausanen 31. Es konnte gezeigt werden, daß deren scheinbar einfache ^{1}H-NMR-Spektren typisch für symmetrische Tricyclen sind, die als zentralen Ring anti-anelliertes Cyclobutan enthalten: bei Berechnungen der AA'XX'-Spektren dieser Spezies ergibt sich unter Berücksichtigung der negativen ^{4}J(H,H)-Kopplungskonstanten ("cross-ring") die typische "Pseudodublettform" der Teilspektren. Syn-anellierte Cyclobutane besitzen positive ^{4}J(H,H)-Kopplungskonstanten und zeigen ^{1}H-NMR-Spektren deutlich anderen Phänotyps.

9) Die Thermolysen der aliphatisch substituierten Tricyclen 30 (R,R' = H, CH_3; R = CH_3, R' = Ph) führen zu komplexen Produktgemischen mit hohem Polymeranteil.

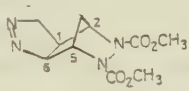
10) Die Photolyse der Tricyclen 30 (R, R' = H, CH_3, Ph; R = CH_3, R' = Ph) liefert zum einen die erwarteten Hausane 31 (ausschließlich anti-konfiguriert), deren Struktur ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch belegt wurde. Diese Hausane können als valenzisomere 1,2-Diazepine angesehen werden. Als Mechanismus wird der Weg über ein 1,3-Diradikal 152 vorgeschlagen.



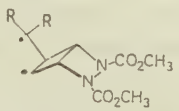
33



281



113



152

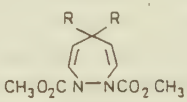
11) Als weiteres Produkt der Photolyse entstand jeweils ein Acetylenderivat 281, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt ist (R, R' = CH_3). Als Mechanismus dieser Photoreaktion, der drei anellierte Ringe zum Opfer fallen und die keine Literaturanalogie besitzt, wird folgende Sequenz vorgeschlagen: nach einer photochemischen, dipolaren Cycloreversion zur Diazoverbindung 33 führt Stickstoffabspaltung zum entsprechenden Carben. Dieses reagiert nicht in typischer Weise weiter, etwa unter Ringexpansion des Vierrings oder unter Wasserstoffverschiebung, sondern es findet unter Wasserstoffwanderung die Ringöffnung des Diazetidins statt. Diese neuartige Photoreaktion scheint auf diazetidinanellierte Pyrazoline beschränkt zu sein, da das 2,5-überbrückte, zu 30 homologe 113 bei Bestrahlung ausschließlich zum Cyclopropanderivat führt.

11) Das Pyrazolin 30 mit Fluorenylidensubstitution liefert bei Photolyse ausschließlich das entsprechende Hausan.

12) Die Thermolyse dieses fluorenylidensubstituierten Hausans führt nicht zum erwarteten 1,2-Diazepinderivat, sondern zum Carenabkömmling 230. Dieser Befund wird durch die thermische Spaltung einer seitlichen Dreiringbindung des Hausans zu einem zu 152 analogen Diradikal erklärt. Dessen gegenüber dem symmetrischen Diradikal bevorzugte Bildung profitiert von der hohen Radikalstabilisierung durch den Fluorenylrest, welche den Übergangszustand der Reaktion, die unter seitlichem Bindungsbruch verläuft, absenkt.

13) Die tricyclischen Hausane 31 mit R,R' = H, CH_3, Ph lassen sich thermisch quantitativ zu den 1,2-Diazepinen 32 valenzisomerisieren. Für R,R' = H,Ph wurden die Aktivierungsenergien dieses Vorgangs bestimmt, sie liegen in der Größenordnung der carbocyclischen Analoga. Die Struktur der Diazepine wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt. Aufgrund der Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Substitution in 3-Stellung wird ein Mechanismus über das Diradikal 241 angenommen, da nach dem Hoffmann-Günther-Modell die Stabilität der zentralen Dreiringbindung von den elektronischen Gegebenheiten (Akzeptor oder Donor) an der genannten Position abhängt.

230



32

241

14) Die Diazepine 32 zeichnen sich durch ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren aus. Es wird gezeigt, daß dies die Konsequenz einer gehinderten N-CO-Rotation in der Biscarbamatfunktion ist, es handelt sich um ein Gleichgewicht dreier Rotamerer. Gerüst- oder Stickstoffinversion können ausgeschlossen werden. Durch Linienformanalyse der ^{1}H-NMR-Spektren zweier Vertreter werden die Aktivierungsparameter der gehinderten Rotation bestimmt. Der Vergleich mit Literaturwerten dieses Prozesses in anderen cyclischen Biscarbamaten

zeigt, daß die N-CO-Rotationsbarriere mit der Ringgröße vom Vierring zum Sechsring steigt und daß mit den hier synthetisierten Siebenringen der höchste bisher bekannte Wert erreicht wird. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die Diazepine planare Stickstoffe mit einsamen Elektronenpaaren reinen p-Charakters besitzen, was zu optimaler N-CO-Überlappung mit hoher Rotationsbarriere führt. Da für Sechsringbiscarbamate noch deutlich pyramidale Stickstoffatome dokumentiert sind, ist die hohe Rotationsbarriere in 32 und der Trend in Abhängigkeit von der Ringgröße einleuchtend

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit einem KOFLER-Heiztisch (Fa. REICHERT AG, Wien) bestimmt. Sie sind unkorrigiert.
Die Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.
Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR: VARIAN EM 360 (60 MHz)
VARIAN XL 100 (100 MHz)
BRUKER WP 80 (80 MHz)
BRUKER HX 90 (90 MHz)

^{13}C-NMR: VARIAN XL 100 (25.2 MHz)
Alle ppm-Werte sind auf $\delta_{TMS} = 0$ bezogen.
Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn Dr. A. Steigel, Herrn Dr. H. Haddad, Frau I. Schöning und Frau D. Schirk.

Die IR-Spektren wurden auf den Geräten BECKMANN ACCULAB 4 und PERKIN-ELMER 710B gemessen.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Massenspektrometer VARIAN MAT CH5. Folgende Meßbedingungen wurden eingehalten: Energie: 70 eV, Emmission: 100 µA, Quellentemperatur 250 °C.
Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn Dr. G. Falsone.

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem Gerät der Firma LEYBOLD-HERAEUS, Köln, aufgenommen. Für die Aufnahme danke ich Herrn Dr. B. Mayer.

Die SCF-Rechnungen sowie die Berechnungen mit dem Programm DNMR5 wurden an der TELEFUNKEN TR 440-Anlage des Rechenzentrums der Universität Düsseldorf durchgeführt. Ich danke Herrn Dipl.-Chem. M. Engelhart und Herrn Dr. B. Mayer für die Unterstützung bei diesen Arbeiten.

Die Bestrahlungen wurden mit Hg-Hochdruckbrennern der Firma HANAU (TQ 150 und TQ 700) und mit einem Photoreaktor der Firma GRÄNTZEL, Karlsruhe, durchgeführt.

An der Durchführung der Untersuchungen war im Rahmen einer Zulassungsarbeit Frau S. Krings beteiligt, der ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Für die Durchführung der beiden Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich sehr herzlich bei Frau Dipl.-Chem. B. Middelhauwe bedanken.

2. Versuche

Versuch 1

Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester 49

a) Die Darstellung des 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylesters 63t in Anlehnung an Lit.[22)]
Darstellung von 1,2-Dihydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester in Anlehnung an Lit.[22)].

20.0 g (100 mmol) 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester, 20.4 g (120 mmol) N-Bromsuccinimid und 0.4 g Benzoylperoxid werden in 4.0 l trockenem Tetrachlorkohlenstoff 2.5 Stunden lang refluxiert.Nach Abkühlen und Filtration wird die gelbe Lösung auf 500 ml eingeengt und nochmals filtriert. Danach wird das Lösungsmittel völlig entfernt. Das resultierende, gelbe Öl wird in 400 ml absolutem Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. 10.8 g (100 mmol, 12.6 ml) 2,6-Lutidin (frisch über Natriumhydrid destilliert) werden auf einmal zugegeben, nach fünfminütigem Rückflußkochen wird die nun braune Lösung mit einer Eis/Kochsalzmischung schnell abgekühlt. Das Lutidinhydrobromid wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 200 ml 5 %iger Salzsäure entfernt, danach wird mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen, Spuren von Toluol werden bei der anschließenden Bestrahlung toleriert.

Ausbeute: 16.0 g (81 mmol, 81 %), gelbes Öl
^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ = 5.80(dd; 2H; H4,5), 6.80(dd; 2H; H3,6), 3.87 ppm(s; 6H; OCH_3)
^{13}C-NMR : s. 7.2.2.7

Das Öl wurde ohne weitere Reinigung für die Bestrahlung verwendet.

b) Bestrahlung des 1,2-Dihydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylesters 63

Das in obigem Versuch hergestellte Rohprodukt wird in 1100 ml absolutem Ether aufgelöst, in ein Bestrahlungsgefäß mit Außenkühlmantel überführt und dort mit einem Kryomaten auf -40 °C abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs wird die Lösung mit trockenem Stickstoff gesättigt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird unter Verwendung eines Durantauchschachts bestrahlt, der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 7 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Das als Nebenprodukt gebildete, polymere Material ist unter den Reaktionsbedingungen weitgehend unlöslich. Die Bestrahlungslösung wird möglichst kalt und möglichst schnell abfiltriert und mit dem Rotationsverdampfer bei höchstens 20 °C Wasserbadtemperatur auf ca. 200 ml eingeengt. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank fällt erneut polymeres Material aus und wird abfiltriert. Danach wird das Lösungsmittel gänzlich entfernt. Es resultiert ein hellgelbes Öl, welches zu ca. 60 % aus 49 und zu 40 % aus polymerem Material besteht. Hinweise auf 65 finden sich im NMR-Spektrum der ungereinigten Substanz nicht.

Rohausbeute (49) : 9.6 g (48.5 mmol, 60 % d. Th.)

Die Hälfte dieses Rohöls wird auf einer Mitteldrucksäule [177] (Durchmesser: 3cm) an 40 g Kieselgel (Korngröße: 0.040 - 0.063 mm) mit einem Gemisch Essigester/Chloroform (1 : 19) und einer Fließgeschwindigkeit von 30 - 35 ml/min chromatographiert. Nach Verbrauch von ca. 350 ml des Solvensgemisches hat das gewünschte 49 die Säule passiert. Auf dem bereits einmal benutzten Trägermaterial wird auch noch die zweite Portion der Rohsubstanz unter gleichen Bedingungen chromatographiert. Die Fraktionen werden dünnschichtchromatographisch (SiO_2) kontrolliert, 49 besitzt einen R_F-Wert von 0.35.

Ausbeute nach der Chromatographie (49) : 3.5 g (18.0 mmol, 22 %)
Schmp. : 76 - 77 °C (aus Et_2O)
^{1}H-NMR : δ = 3.84 (s; 6H; OCH_3), 5.25 (d; 2H; H1,4), 6.80 ppm (d; 2H; H5,6)
^{13}C-NMR : s. Abschn. 1.3
IR : s. Lit. [91]

Versuch 2

Darstellung von 3,4,6-Trimethyl-1,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2-on 53 [97]

4.00 g des nach Lit. [79] hergestellten Pyrimidons 68 werden in 1000 ml Benzol bei 0 °C 21 Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre mit einer 700 Watt Quecksilberhochdrucklampe mit Duranfilter bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultiert eine braungelbe Flüssigkeit, die bei 125 °C und 0.01 Torr einer Kugelrohrdestillation unterzogen wird.

Ausbeute (53) : 3.50 g (25.4 mmol, 88 % d. Th.), farblose Flüssigkeit, die im Tiefkühlfach fest wird.
^{1}H-NMR [97] : δ= 1.58 (s; CH_3 an C4), 2.00 (d; 3H; CH_3 an C6), 2.75 (s; 3H; N-CH_3), 5.80 ppm (q; 1H; J = 1.7 Hz; H5)
^{13}C-NMR : s. Abschn. 1.3
IR : s. Lit. [97]

Versuch 3

Thermische Umlagerung des Diazetidins 49 zum 3-Methoxy-5-methoxycarbonyl-2-oxa-4,5-diazabicyclo[4.2.0]octadien-3,7 84

400 mg (2.02 mmol) 49 werden in 5 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert ein braungelbes Öl, welches einer Kugelrohrdestillation unterzogen wird (120 °C, 0.01 Torr). Das erhaltene farblose Öl kristallisiert bei Zugabe von Pentan langsam durch.
Bei Vorhandensein eines Impfkristalls kann auf die Kugelrohrdestillation verzichtet werden: man nimmt das braune Rohöl in wenig Ether auf (ca. 2 ml pro g Substanz) und versetzt mit einem Impfkristall: 84 kristallisiert langsam durch.

Ausbeute nach Destillation : 320 mg (1.62 mmol, 80 % d. Th.)
Ausbeute nach Kristallisation : 360 mg (1.82 mmol, 90 %)
Schmp. : 75 °C
^{1}H-NMR : s. Abschn. 2.1.1
IR(KBr) : 2960(C-H), 1760 - 1660(C=O, C=N), 1440,1290 cm^{-1}
(Abb. 70)

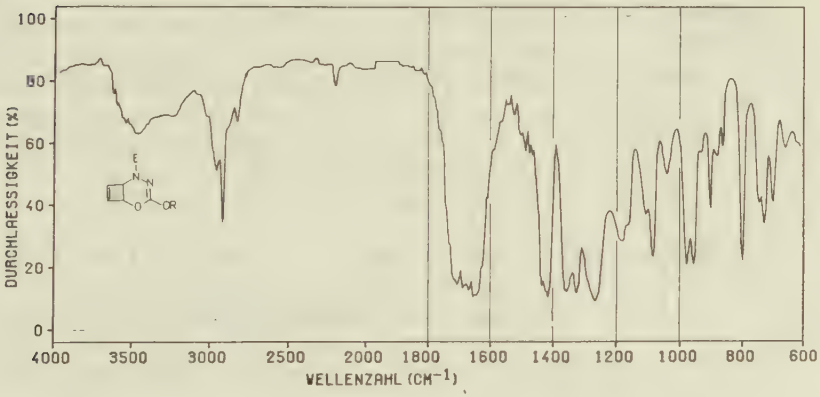


Abb. 70 : IR-Spektrum von 84 in KBr

UV($CHCl_3$) : λ = 241 nm(ε = 966)
MS (70 eV) : m/e = 198 (18%, M^+), 172 (5%, $M^+ - C_2H_2$), 139 (25 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 52 (59 %, $C_4H_4^+$)

$C_8H_{10}N_2O_4$(198.20) Ber. C 48.49 H 5.09 N 14.14
C 48.18 H 4.93 N 14.13
Mol. Masse 198 (massenspektr.)

Versuch 4

Darstellung von 3-Methoxy-5-methoxycarbonyl-2-oxa-4,5-diaza-bicyclo[4.2.0]oct-3-en 90

600 mg (3.03 mmol) 84 werden in 50 ml Essigester gelöst. Nach Zugabe von 60 mg Hydrierkatalysator (Pd/C) wird unter Rühren bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (68 ml) wird die Reaktion abgebrochen. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende, braungelbe Öl wird über 50 g desaktiviertes Al_2O_3 (neutral; 5 % H_2O; Essigester/Chloroform,3 : 97) filtriert.

Ausbeute (90) : 410 mg (2.05 mmol; 68 % d. Th.), farbloses Öl
^{1}H-NMR : s. Abschn. 2.1.2, Abb. 7
^{13}C-NMR : s. Abschn. 2.1.2
IR (Film) : 3000, 2960 (C-H), 1760 - 1640 (C=O, C=N), (Abb. 71)
MS (70 eV) : m/e = 200 (9 %, M^+), 172 (100 %, $M^+ - C_2H_4$), 113 (80 %, $M^+ - C_2H_3N_2O_4$)
UV (Ethanol) : λ = 215 nm(ε = 6711)

$C_8H_{12}N_2O_4$(200.11) Ber. C 48.02 H 6.04 N 14.00
Gef. C 48.04 H 5.93 N 13.67
Mol. Masse 200 (massenspektr.)

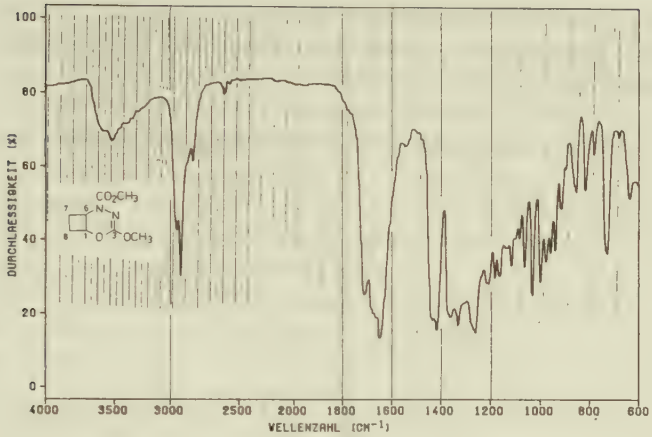


Abb. 71: IR-Spektrum von 90 (Film)

Versuch 5

Belichtung des Oxadiazins 84

200 mg (1.01 mmol) 84 werden in 10 ml Acetonitril gelöst und in einem Quarzgefäß bei Raumtemperatur mit einer 125 W Quecksilberhochdrucklampe 4 Stunden lang bestrahlt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist neben Signalen vermutlich polymeren Materials ausschließlich diejenigen für 49 aus. Reinigung auf einer Dünnschichtplatte ergibt reines 49.

Versuch 6

Belichtung des Oxadiazins 90

12o mg (0.60 mmol) 90 werden in 5 ml Acetonitril gelöst und

6 Stunden lang unter den gleichen Bedingungen bestrahlt, wie bei Versuch 5 beschrieben. Das Spektrum des Rohprodukts weist auf eine symmetrische Verbindung oder ein regelmäßiges Polymeres hin (s. unten). Chromatographische Reinigungsversuche auf Kieselgel oder Aluminiumoxid führten nicht zum Erfolg.

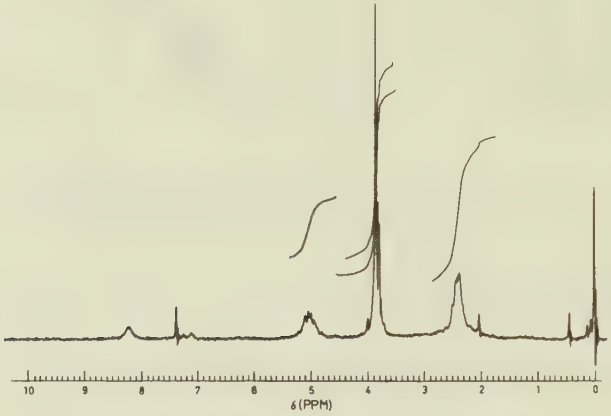


Abb. 72: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bestrahlungsprodukts von 90

δ= 3.80(bs; 6H?), 2.2 - 2.6 (m; 4H; austauschverbr.?), 4.8 - 5.1 ppm (m; 2H; austauschverbr.?)

Versuch 7

Darstellung von 4-Methoxy-6-methoxycarbonyl-9,12-dimethyl-10,11-diphenyl-3-oxa-5,6-diaza-exo,endo-tetracyclo[6.4.1^{9,12}.0.0^{2,7}]trideca-4,10-dien-13-on 93

1.00 g (5.10 mmol) des Oxadiazins 84 werden zusammen mit 1.33 g (2.55 mmol) des dimeren 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienons in 10 ml Toluol gelöst und auf 110 °C erhitzt. Das Auftreten einer Rotfärbung zeigt das Vorhandensein des monomeren Dienons an, nach 10 Stunden ist die Lösung fast farb-

los. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein amorphes, weißes Pulver aus, welches abgesaugt und aus Ether/Hexan (1:2) umkristallisiert wird.

Ausbeute (93)	: 2.10 g (4.58 mmol, 90 % d. Th.)
Schmp.	: 227 °C
IR (KBr) (Abb. 73)	: 3050 (=CH, arom.), 2960 (C-H), 1760,1700, 1665 (C=O, C=N), 765,705 cm^{-1} (=C-H def., monosubst. Benzol)
^{1}H, ^{13}C-NMR	: s. Abschn. 2.1.2, Abb. 8
UV ($CHCl_3$)	; λ = 245 nm (ε = 13984)
MS (70 eV)	: m/e = 459 (1 %, M^+)

$C_{27}H_{26}N_2O_5$(458.51) Ber. C 70.73 H 5.72 N 6.11
Gef. C 70.65 H 5.68 N 5.80

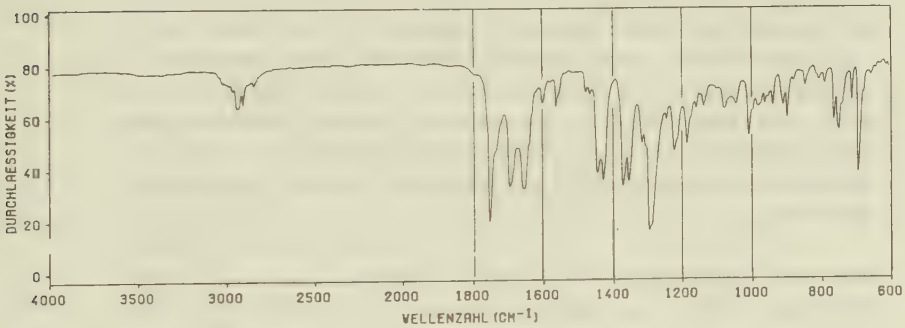


Abb. 73: IR-Spektrum von 93 (KBr)

Versuch 8

Thermolyse von 6,7-Diaza-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 97

100 mg (0.44 mmol) 97 werden in 5 ml trockenem Xylol zunächst 5 Stunden auf 110 und danach 5 Stunden auf 135 °C erhitzt. Es konnte nur das Ausgangsmaterial isoliert werden.

Versuch 9

Thermische Umlagerung von 1,2-Dihydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 63 zu 2-(Methoxycarbonylamino)-pyrrol-1-carbonsäuremethylester 65

800 mg 63 (4.04 mmol) werden 6 Stunden lang in 10 ml Xylol (Isomerengemisch, Sdp. 135 °C) refluxiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert ein brauner, öliger Rückstand, der laut ^{1}H-NMR-Spektrum allein aus dem Pyrrol 65 besteht. Chromatographie an 40 g SiO_2 (Essigester/Chloroform 1 : 19) liefert ein farbloses Öl. Die Substanz ist sehr oxidationsempfindlich.

Ausbeute nach der Chromatographie: 600 mg (3.03 mmol, 75 %)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : s. Abschn. 2.2.2
IR : s. Lit. [91]

Versuch 10

Darstellung von 3,6-Dideuterio-1,2-dihydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 63d

a) Darstellung von 2,2,5,5-Tetradeuteriosulfolen in Anlehnung an Lit. [306]
32.0 g (271 mmol) Sulfolen, 0.3 g Kaliumcarbonat, 17 ml wasser-

freies Dioxan und 32.0 g Deuteriumoxid werden unter Feuchtigkeitsausschluß 48 Stunden lang gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Kühlfalle abkondensiert. Der Rückstand wird der beschriebenen Prozedur noch zweimal unterworfen. Danach erhält man Sulfolen mit einem Deuteriumgehalt in 2- und 5-Stellung von etwa 95 %.

Ausbeute (D_4-Sulfolen) : 30.0 g (245 mmol, 91 %)
Schmp. : 65 °C (aus Pentan/THF)
^{1}H-NMR : δ = 6.1 ppm(s; H3,4)

b) Darstellung von 3,3,6,6-Tetradeuterio-1,2,3,6-tetrahydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester

20.0 g (164 mmol) D_4-Sulfolen werden in einer Lösung von 21.0 g (144 mmol) Azodicarbonsäuredimethylester in 50 ml absolutem Xylol suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird mit einem an einem Kryostaten (-15 °C) hängenden Intensivkühler versehen. Dann wird das Reaktionsgemisch bei einer Ölbadtemperatur von 130 - 135 °C 5 Stunden lang erhitzt, es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Das nach Abziehen des Xylols erhaltene Öl wird im Ölpumpenvakuum (0.01 Torr) bei einer Badtemperatur von 140 bis 150 °C destilliert.

Ausbeute : 20.5 g (100 mmol, 70 %, bezogen auf Azoester), farbloses Öl

c) Darstellung von 3,6-Dideuterio-1,2-dihydropyridazin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 63d

Das oben dargestellte Tetradeuteriopyridazin wird mit den gleichen Reagentien und Molverhältnissen und unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das Tetrahydropyridazin 63t einer Bromierungs-/Dedeuterobromierungssequenz unterworfen, wobei lediglich die Reaktionszeit der NBS-Bromierung auf 4 Stunden

ausgedehnt wird. Alle weiteren Reaktionszeiten entsprechen dem Versuch 1a.

Ausbeute (63d) : 15.0 g (75 mmol, 75 %)
^{1}H-NMR : δ = 3.70 (s; 6H; OCH_3), 5.70 ppm (s; 2H; H4,5)

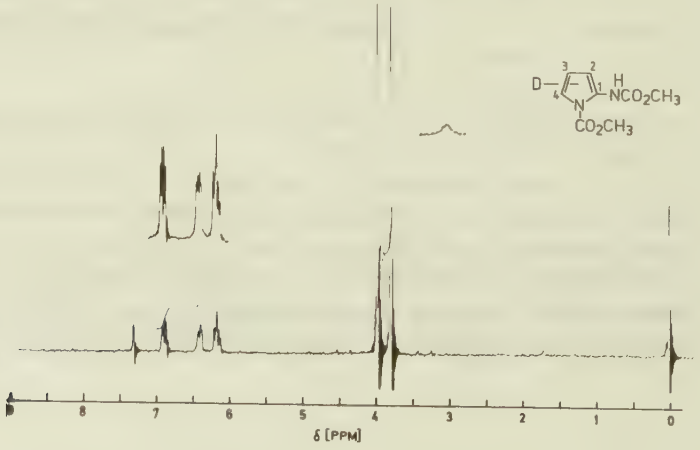
Vor der thermischen Isomerisierung wird 63d über eine kurze Säule filtriert.

Versuch 11

Thermolyse von 63d (analog Versuch 9)

1.00 g (5.00 mmol) des Dideuteropyridazins 63d werden in 10 ml absolutem Xylol (Isomerengemisch, Sdp. 135 °C) 6 Stunden lang refluxiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der braune Rückstand an 120 g SiO_2 (Essigster/Chloroform 1 : 19) chromatographiert. Es resultiert ein farbloses Öl, welches mindestens 3 Isotopomere enthält.

Ausbeute (Isomerengemisch) : 400 mg (2.00 mmol, 40 %)
^{1}H-NMR (Abb. 74) : δ = 3.80, 3.98 (2s; OCH_3), 6.20 (m; H3), 6.40 (m; H2), 6.90 (m; H4),9.2 ppm (NH)
Die Bezifferung der Wasserstoffe richtet sich nach der auf S. 51 benutzten.



S. 206 unten: Abb. 74: ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus Versuch 11

^{13}C-NMR : δ = 52.40, 54.00 (OCH_3), 98.32(C2), 111.18, 111.28, (Abb. 75) 111.36 (C3), 113.70 (C4), 130.20 (C1), 152.04, 152.82 ppm (C=O)

Alle Gerüstkohlenstoffatomsignale des oben beschriebenen und unten abgebildeten ^{13}C-NMR-Spektrums (breitbandentkoppelt) sind verbreitert, so daß es sich um Überlagerungen von Resonanzen handeln kann.

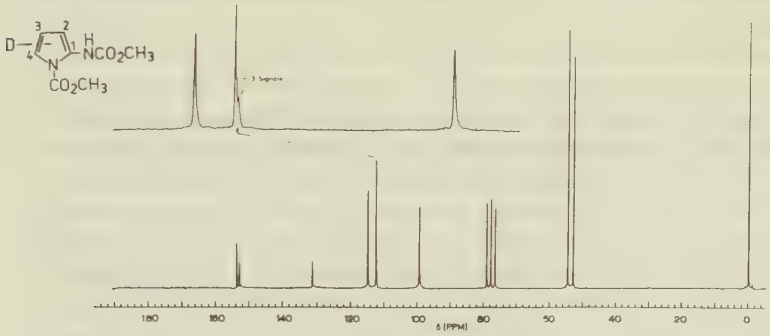


Abb. 75: 25.2 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Isotopomerengemischs aus Versuch 11 ($CDCl_3$; breitbandentkoppelt)

Versuch 12

Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dicarbonsäuredimethylester 92

2.1 g (10.6 mmol) des Bicyclus 49 werden in 100 ml absolutem Methanol gelöst, mit 100 mg Hydrierkatalysator versetzt und bei Normaldruck unter Rühren hydriert. Nach Aufnahme von 224 ml Wasserstoff wird die Reaktion abgebrochen. Nach chromatographischer Reinigung des braunöligen Rohprodukts an 100 g

desaktivierten Al_2O_3 (neutral; 5 % H_2O; Laufmittel: Essigester/Chloroform 1 : 19)wird ein farbloses Öl isoliert.

Ausbeute (92) : 920 mg (4.60 mmol, 43 %), farblosese Öl
^{1}H-NMR : δ = 2.6 (m; 4H; H5,6), 2.9 (s; 6H; OCH_3), 4.8 ppm (m; 2H; H1,4)
^{13}C-NMR : s. Abschn. 2.3.1
IR : s. Lit. [91]

Versuch 13

Thermolyse des Diazetidins 92

400 mg (2.0 mmol) 92 werden in 2.5 ml Deuterochloroform gelöst. Die Lösung wird entgast und in ein Bombenrohr überführt, welches unter Schutzgas abgeschmolzen wird. Dann wird im Ölbad bei 135 °C 5.5 Stunden lang thermolysiert, sofort danach werden von der dann dunkelgelben Lösung die in Abschnitt 2.3.1 diskutierten ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen. Eine kleine Menge des 1,2-Divinyl-hydrazo-1,2-dicarbonsäuredimethylesters 110 konnte durch Chromatographie an 30 g Al_2O_3 (Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19) rein erhalten werden. Da die Substanz sehr zur Polymerisation neigt, konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

^{1}H-NMR : s. Abschn. 2.3.1

Versuch 14

Thermolyse von 3,4,6-Trimethyl-1,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2-on

140 mg (1.00 mmol) des Bicyclus 53 werden in 5 ml Toluol 3 Stunden lang bei 110 °C thermolysiert. Als einziges Thermolyseprodukt konnte das Pyrimidon 68 isoliert werden.

Analyt. Daten : s. Lit.[97]

Versuch 15

Darstellung von 3,4,7,8-Tetraaza-exo-tricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 112

Zu der Lösung von 2.30 g (11.6 mmol) 49 in 20 ml Ether werden unter Eiskühlung, Stickstoffbelüftung und Lichtausschluß 85 ml einer nach der Diazaldmethode hergestellten [307] etherischen Diazomethanlösung (enthält ca. 33 mmol Diazomethan) zugetropft. Nach 12-stündigem Stehen bei 0 °C wird die Lösung auf ca. 10 ml eingeengt und nochmals 24 Stunden im Tiefkühlfach stehen gelassen. Danach wird der ausgefallene, weiße Feststoff möglichst schnell unter weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit abfiltiert. 112 kann aus wenig absolutem Ethanol umkristallisiert werden, jedoch ist die nach obiger Prozedur bereitete Substanz bereits analysenrein.

Ausbeute (112) : 1.39 g (5.8 mmol, 50 % d. Th.)
Schmp. : 120 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 3.1.2

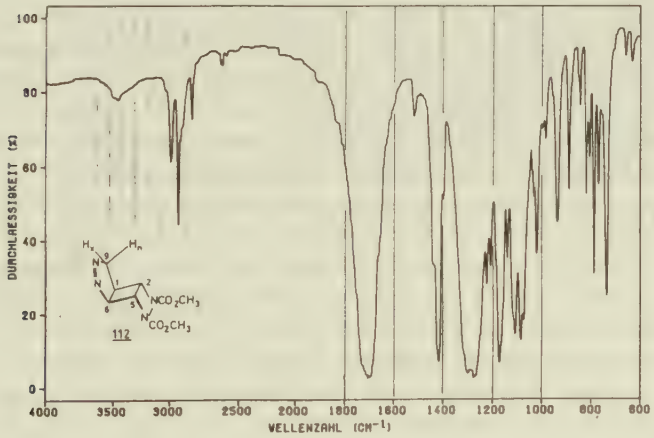


Abb. 76: IR-Spektrum von 112 (KBr)

IR (KBr) : 2990, 2875,2820 (C-H), 1690 - 1760 (C=O),
(Abb. 76) 1530 cm^{-1} (N=N)
UV (Ethanol) : λ = 325 (ε = 320), 240 (ε = 960),205 nm (ε = 5280)
MS (70 eV) : m/e = 240 (10 %, M^+), 212 (2 %, $M^+ - N_2$), 167 (8 %, $M^+ - NCO_2CH_3$)

$C_9H_{12}N_4O_4$ (240.22) Ber. C 45.00 H 5.03 N 23.32
Gef. C 45.10 H 5.04 N 23.53
Mol. Masse 240 (massenspektr.)

Versuch 16

Darstellung von 9,9-Dimethyl-3,4,7,8-tetraaza-exo-tricyclo [4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 120

Acetonhydrazon wird aus Acetonazin und wasserfreiem Hydrazin nach Lit. [308] hergestellt. Auch nach nur kurzzeitigem Stehen muß es vor Gebrauch refluxiert, danach destilliert und unmittelbar eingesetzt werden.

Aus 3.00 g (41.6 mmol) Acetonhydrazon, 12 g rotem Quechsilberoxid, 20 ml Ether und 1 ml einer 3m KOH/EtOH-Lösung wird nach Lit. [309] Diazopropan hergestellt, welches als etherische Lösung in einer auf -78 °C gekühlten Kühlfalle aufgefangen wird. Man läßt die rote Lösung, die etwa 30 mmol 2-Diazopropan enthält, auf 0 °C kommen, überführt sie in einen Tropftrichter und tropft unter Rühren in eine eisgekühlte Lösung von 2.00 g (10.1 mmol) 49 in 10 ml Ether, wobei anfangs spontane Entfärbung eintritt. Schon nach einiger Zeit fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 2 Stunden wird die überstehende, rote Lösung abpipettiert, auf ca. 4 ml eingeengt und 24 Stunden im Eis/Kochsalzbad stehen gelassen. Wieder fällt ein weißer Feststoff aus, der abgesaugt, mit Ether/Pentan gewaschen und mit der ersten Fällung vereinigt.

Ausbeute (120) : 1.64 g (6.1 mmol, 61 % d. Th.)
Schmp. : 135 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR: Erläuterungen s. Abschn. 3.1.4
IR (KBr) : 2980, 2940 (C-H), 1740,1720 (C=O, Ester),
(Abb. 77) 1540 cm^{-1} (N=N)
UV ($CHCl_3$) : λ= 328 (ε = 262), 240 (ε =625)
MS (70 eV) : m/e = 268 (2 %, M^+), 240 (2 %, $M^+ - N_2$), 209 (4 %, $M^+ - NCO_2CH_3$), 225 (10 %, MZ 240 - CH_3), 138 (15 %), 122 (5 %, $M^+ - N_2C_4H_6O_4$), 59 (100%)

$C_{11}H_{16}N_4O_4$ (268.27) Ber. C 49.25 H 6.01 N 20.89
Gef. C 49.02 H 6.03 N 20.77
Mol. Masse 268 (massenspektr.)

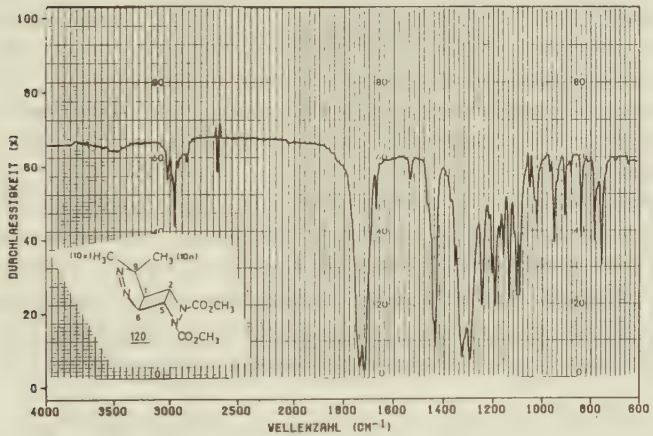


Abb. 77: IR-Spektrum von 120 (KBr)

Versuch 17

Darstellung von 9-exo-Methyl-9-endo-phenyl-3,4,7,8-tetraaza-exo-tricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 121 und des 9-exo-Phenyl-9-endo-methyl-Isomeren 122

Acetophenonhydrazon wird nach Lit. [310] hergestellt, die Oxidation zur Diazoverbindung erfolgt nach Lit. [311]

Zur Lösung von 4.00 g (20.2 mmol) 49 in 10 ml Ether wird die aus 4.5 g (33.0 mmol) Acetophenonhydrazon, 14.8 g gelbem Quecksilberoxid (68.0 mmol), 4 g Natriumsulfat und 1 ml einer 1m KOH/EtOH-Lösung in 50 ml Ether bereitete Lösung von 1-Phenyldiazoethan innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Das Verhältnis der Reaktanden ist, eine 60 %ige Ausbeute bei der Oxidation vorausgesetzt, etwa äquimolar. Ein Überschuss an Diazoalkan bringt, da die Addition recht langsam verläuft, zuviel Zersetzungsprodukte desselben in die Reaktionsmischung ein, verhindert die fraktionierte Kristallisation des endo-Phenyl-Isomeren 121 und erschwert die chromatographische Reinigung des Rückstandes.
Nach 24-stündigem Stehen im Eisbad und unter Lichtausschluß wird die gelbrote Lösung auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Nach viertägigem Stehen im Kühlschrank hat sich ein weißer Niederschlag gebildet, in dem auch gelbe, nadelförmige Kristalle enthalten sind. Es wird abfiltriert und mit Ether/Pentan gewaschen, wobei sich die gelben Kristalle wieder auflösen.
Die Mutterlauge wird einrotiert, das resultierende Öl an 250 g Al_2O_3 (neutral; Laufmittel : Essigester/Chloroform 1 : 9) chromatographiert. Nach einem unidentifizierten, gelben Produkt konnten noch 100 mg einer Substanz gewonnen werden, die mit dem bereits isolierten Kristallisat identisch ist. Es handelt sich hierbei um das endo-Phenyl-Isomere 121.
Als letzte Fraktion kam das Stereoisomere 122 von der Säule; es enthielt noch Spuren von 121. 122 wurde nur durch ein ^{1}H-NMR-

Spektrum charakterisiert (s. Abschn. 3.1.5, S.77)

Ausbeute (121) : 450 mg (1.40 mmol, 7 % d. Th.)
Ausbeute (122) : 50 mg (0.20 mmol, 1 % d. Th.), farbl. Öl
Schmp. (121) : 150 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen siehe Abschnitt 3.1.5
IR (KBr) : 3030 (C-H, aromat.), 2960 (C-H, ges.),1750,
(Abb. 78) 1725 (C=O, Ester), 1540 (N=N), 710,730 cm^{-1}
(monosubst. Benzol)
UV ($CHCl_3$) : λ = 320 (ε = 165), 240 nm (ε = 1045)
MS (70 eV) : m/e = 330 (1 %, M^+), 302 (2 %, $M^+ - N_2$), 287
(8 %, MZ 302 - CH_3), 184 (22 %, $M^+ - N_2C_4H_6O_4$),
59 (100 %)

$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330.34) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96
Gef. C 58.23 H 5.72 N 16.81
Mol.Masse 330 (massensp.)

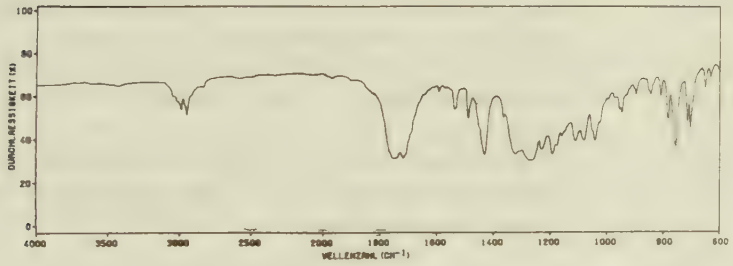


Abb. 78: IR-Spektrum von 121 (KBr)

Versuch 18

Darstellung von 9,9-Diphenyl-3,4,7,8-tetraaza-exo-tricyclo [4.3.0.0 ^{2,5}]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 123

Zu einer Lösung von 2.00 g (10.1 mmol) 49 in 10 ml Ether wird 1.95 g (10.1 mmol) in 10 ml Ether gelöstes Diphenyldiazomethan*) auf einmal zugegeben. Man läßt die Lösung 3 Tage lang bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß stehen, filtriert dann den entstandenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig Ether/Pentan. Die Mutterlauge (einschließlich der Waschlösung) wird auf die Hälfte des Volumens eingeengtund 24 Stunden im Tiefkühlfach aufbewahrt, wobei nochmals eine Fällung erfolgt.

Ausbeute (123) : 2.10 g (5.4 mmol , 53 % d. Th.)
Schmp. : 152 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen siehe Abschn. 3.1.6
IR (KBr) (Abb. 79) : 3050, 3025 (C-H, aromat.),3000 (C-H, Cyclobutan ?), 2950, 2850 (C-H), 1740, 1710 (C=O, Ester), 1590,1480 (C=C), 1540 (N=N), 740,680 cm^{-1} (C-H-Def., monosubst. Benzol)
MS (70 eV) : m/e = 364 (30 %, $M^+ - N_2$), 333 (2 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 305 (100 %,MZ364- CO_2CH_3), 291 (20 %, MZ 364 - NCO_2CH_3), 218 (20 %, MZ 364 - $N_2C_4H_6O_4$), 192 (40 %, MZ 364 - $C_6H_8N_2O_4$, Diazetidinfrag.)
UV (Methanol) : λ = 335 (ε = 213), 240 (ε = 937)

$C_{21}H_{20}N_4O_4$ (392.41) Ber. C 64.28 H 5.14 N 14.28
Gef. C 64.29 H 5.20 N 14.01

*): Die Herstellung von Benzophenonhydrazon und Diphenyldiazomethan erfolgt nach Lit. [312, 313].

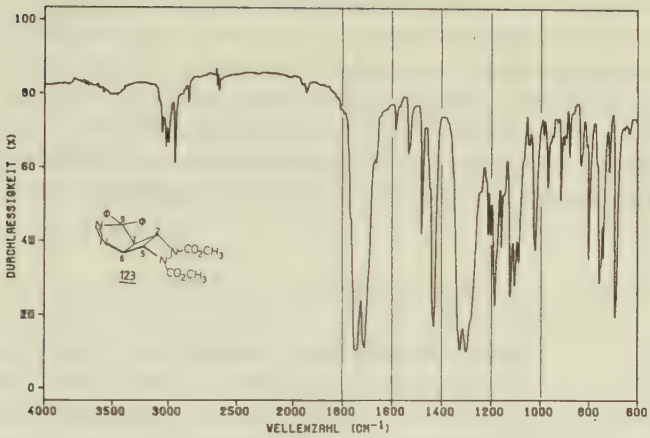


Abb. 79: IR-Spektrum von 123 (KBr)

Versuch 19

Darstellung von 9-Fluorenyliden-3,4,7,8-tetraaza-exo-tricyclo [4.3.0.$0^{2.5}$]non-7-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 124

Die Darstellung des Fluorenonhydrazons und des 9-Diazofluorens erfolgt nach Lit. [314,315]. Letzteres wird vor der Umsetzung aus Petrolether umkristallisiert.

Zu einer Lösung von 2.00 g (10.1 mmol) 49 in 10 ml Ether wird 1.94 g (10.1 mmol) in 10 ml Ether gelöstes Diazofluoren auf einmal zugegeben. Man läßt die Lösung eine Woche lang im Kühlschrank stehen, saugt vom feinkristallinen Niederschlag ab und engt auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens ein. Nach Zugabe von 2 ml Pentan fällt im Eisbad weiteres Addukt aus.
Bei allen Operationen mit 124 ist darauf zu achten, daß die Lösungen nicht über Raumtemperatur erwärmt werden, da 124 sehr

viel leichter zur Stickstoffabspaltung neigt als 123. Bei Vorhandensein nur kleiner Mengen des daraus resultierenden Hausans unterbleibt das Auskristallisieren von 124 aus der Lösung, eine chromatographische Reinigung des Pyrazolins ist wegen dadurch induzierter Stickstoffabspaltung ebenfalls nicht möglich. Wegen der Kristallisationshemmung aus verunreinigten Lösungen ist auch nur sehr reines 49 zur Cycloaddition geeignet.

Ausbeute (124) : 1.93 g (5.0 mmol, 49 % d. Th.)
Schmp. : 139 °C
^{1}H-NMR : Erläuterungen siehe Abschn. 3.1.7
IR (KBr) (Abb. 80) : 3040, 3050 (C-H, aromat.), 3000, 2955, 2850 (C-H, ges.), 1765, 1730 (C=O, Ester), 1605, 1580, 1475 (C=C), 1535 cm^{-1} (N=N)
UV (Methanol) : λ = 330 (ε = 345), 268 nm (ε = 12200)
MS (70 eV) : m/e = 362 (30 %, M - N_2), 303 (65 %, MZ 362 -CO_2CH_3), 289 (11 %, MZ 362 - NCO_2CH_3), 216 (90 %, MZ 362 - $N_2C_4H_6O_4$)

$C_{21}H_{18}N_4O_4$ (390.40) Ber. C 64.61 H 4.65 N 14.35
Gef. C 64.50 H 4.68 N 14.24

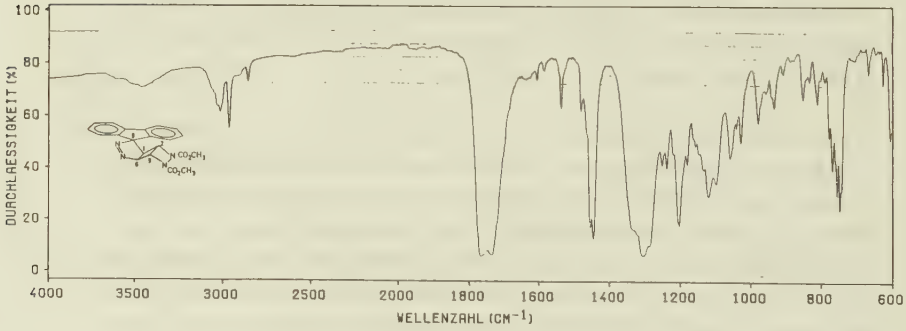


Abb. 80: IR-Spektrum von 124 (KBr)

Versuch 20

Darstellung von 9-Phenyl-7-oxa-3,4,8-triaza-exo-tricyclo [4.3.0.$0^{2,5}$]non-8-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 125

Die Darstellung des Benzaldoxims und des Benzhydroxamsäurechlorids erfolgen nach Lit. [316,317], die in-situ-Herstellung des Benzonitriloxids folgt Lit. [216].

400 mg (2.02 mmol) 49 werden zusammen mit 224 mg (2.22 mmol) trockenem Triethylamin in 5 ml Ether unter Eiskühlung vorgelegt. Dazu wird langsam unter kräftigem Rühren die Lösung von 313 mg (2.02 mmol) des Benzhydroxamsäurechlorids in 10 ml Ether zugetropft, wobei sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag bildet, der aus dem gewünschten Additionsprodukt und dem Triethylaminhydrochlorid besteht. Sofort nach Beendigung des Zutropfens wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen, um das Ammoniumsalz zu entfernen. Das Produkt kann aus Ether umkristallisiert werden.

Ausbeute (125) : 390 mg (1.23 mmol, 61 % d. Th.)

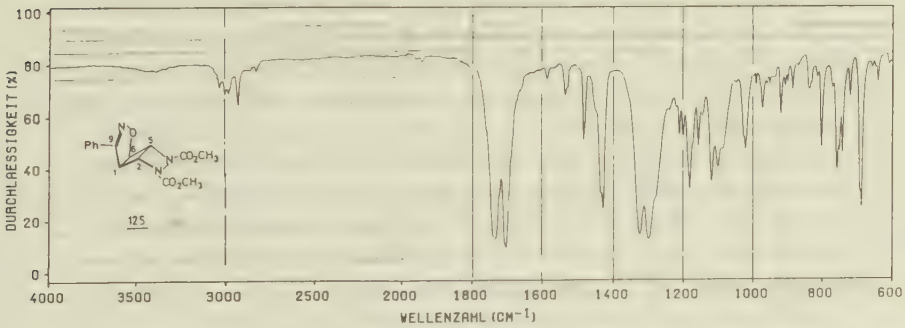


Abb. 81: IR-Spektrum von 125 (KBr)

Schmp. : 179 °C (aus Ethanol)
^{1}H-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 3.2.1
IR (KBr) : 3060, 3020 (C-H, aromat.), 2950, 2850 (C-H),
(Abb. 82) 1750, 1720 (C=O, Ester), 1600, 1550, 1490 (C=C), 700 cm^{-1} (monosubst. Benzol)
MS (70 eV) : m/e = 317 (8 %, M^+), 171 (5 %, $M^+ - N_2C_4H_6O_4$), 145 (21 %, $M^+ - C_6H_8N_2O_4$, Diazetidinfragment)

$C_{17}H_{15}N_3O_5$ (317.30) Ber. C 56.78 H 4.76 N 13.24
Gef. C 56.90 H 4.85 N 12.95
Mol.Masse 317 (massenspektr.)

Versuch 21

Darstellung von 7,9-Diphenyl-3,4,7,8-tetraaza-exo-tricyclo [4.3.0.0 ^{2,5}]non-8-en-3,4-dicarbonsäuredimethylester 126

Das Benz-phenylhydrazid-chlorid wird nach Lit. [318] hergestellt.

Zu einer Lösung von 400 mg (2.02 mmol) 49 und 464 mg (2.02 mmol) Benz-phenylhydrazid-chlorid in 10 ml absolutem Benzol werden 222 mg (2.20 mmol) in 5 ml Benzol gelöstes Triethylamin auf einmal zugegeben. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung. Man läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen und filtriert vom ausgefallenen Festkörper ab, bei dem es sich um Triethylaminhydrochlorid handelt. Das Additionsprodukt ist in der Mutterlauge gelöst. Nach Abziehen des Benzols und Zugabe von 1 ml Ethanol setzt langsam Kristallisation ein, die im Eisbad vervollständigt wird. 126 kristallisiert in grünlichgelben Kristallen und zeigt in Lösung grüne Fluoreszenz.

Ausbeute (126) : 520 mg (1.33 mmol, 66 % d.Th.)
Schmp. : 168 °C (aus Ethanol)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen siehe Abschn. 3.2.3

IR (KBr) : 3060 (C-H, aromat.), 2950 (C-H, ges.), 1750, 1710 cm^{-1} (C=O, Ester)
(Abb. 82)
UV ($CHCl_3$) : λ = 420 (ε = 3784), 242 nm (ε = 5000)
MS (70 eV) : m/e = 392 (3 %, M^+), 299 (15 %), 220 (100 %, $M^+ - C_6H_8N_2O_4$, Diazetidinfragment)

$C_{21}H_{20}N_4O_4$ (392.41) Ber. C 64.28 H 5.14 N 14.28
Gef. C 64.29 H 5.21 N 14.01
Mol.Masse 392 (massenspektr.)

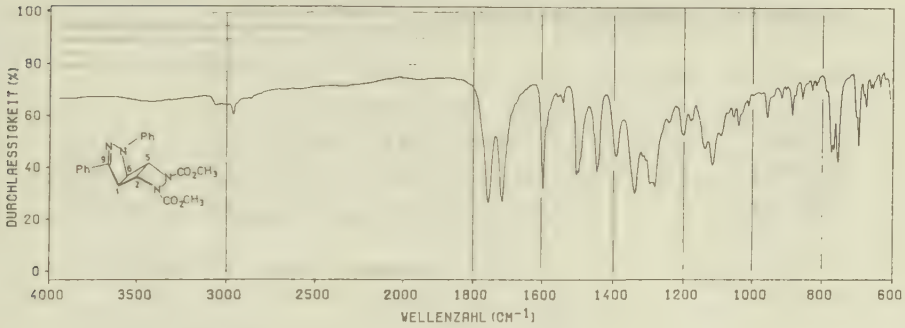


Abb. 82: IR-Spektrum von 126 (KBr)

Versuch 22

Umsetzung von 49 mit Diazomethan in Gegenwart von Palladium-(II)-acetat zum 6,7-Diaza-exo-tricyclo[3.2.0.0 ^{2,4}]heptan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 203

Die Prozedur erfolgt in Anlehnung an Lit. [220], die gewählten Konzentrationsverhältnisse entsprechen einem fünffachen Überschuß an Diazomethan.

3.00 g (15.1 mmol) 49 werden in 80 ml Ether gelöst, mit 43 mg

Palladium-(II)-acetat versetzt und auf ca. -10 °C abgekühlt. Innerhalb von 3 Stunden läßt man nun unter starkem Rühren 180 ml einer aus 21.4 g Diazald bereiteten Diazomethanlösung 307) zutropfen, danach läßt man auf Raumtemperatur kommen und läßt die Mischung noch 24 Stunden stehen. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein dunkelgelbes Öl, welches wieder mit 2 ml trockenem Ether aufgenommen wird. Es kristallisiert langsam ein Feststoff aus. Die Mutterlauge wird einrotiert und an 80 g desaktiviertem Al_2O_3 (5 % H_2O; Laufmittel: Essigester /Chloroform 1 : 19) chromatographiert. Es können 500 mg 203 isoliert werden.

Gesamtausbeute (203)	: 1.60 g (7.5 mmol, 50 % d. Th.)
Schmp.	: 111 - 113 °C (aus Ether)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR	: Erläuterungen s. Abschn. 5.3.1
IR (KBr) (Abb. 83)	: 3060 (C-H, Dreiring), 3000 (C-H, Vierring) 2980, 2960, 2870 (C-H), 1740, 1710 (C=O, Ester), 1450 cm^{-1}
UV ($CHCl_3$)	: λ = 239 (ε = 936), 205 nm (Endabs.)
MS (70 eV)	: m/e = 212 (8 %, M^+), 153 (14 %, M^+ - CO_2CH_3), 139 (8 %, M^+ - NCO_2CH_3), 126 (12 %, M^+- $CHNCO_2HC_3$), 66 (40 %, M^+ -

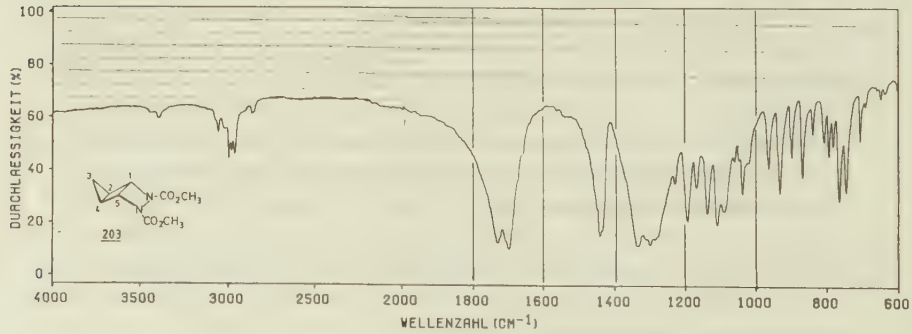


Abb. 83: IR-Spektrum von 203 (KBr)

$N_2C_4H_6O_4$), 59 (100 %)

$C_9H_{12}N_2O_4$ (212.20)	Ber.	C	50.94	H	5.70	N 13.20
	Gef.	C	50.89	H	5.77	N 13.16
	Mol.Masse 212 (massenspektr.)					

Versuch 23

Thermische Stickstoffeliminierung des Pyrazolins 123 zum 3,3-Diphenyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 147

1.00 g (2.5 mmol) des Pyrazolins 123 werden in der Hitze in 20 ml trockenem Toluol gelöst und 2 Stunden lang refluxiert. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und das resultierende Öl mit 1 ml trockenem Ether aufgenommen. 147 kristallisiert sehr langsam aus.

Ausbeute (147)	: 864 mg (2.4 mmol, 95 % d. Th.)
Schmp.	: 203 °C (aus Ether)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR	: s. Abschn. 4.2
IR (KBr) (Abb. 84)	: 3060, 3050 (C-H, aromat.), 3020, 2960, 2860 (C-H, Dreiring, Vierring), 1700-1760 (C=O, Ester), 750,700 cm^{-1}(monosubst. Benzolring)
UV (Ethanol)	: λ = 250 nm (ε = 167),215 (Sch.,ε = 7970), 195 (Endabs.,ε =13 500)
MS (70 eV)	: m/e = 364 (20 %, M^+), 305 (100 %, M^+ - CO_2CH_3), 333 (2 %, M^+ - OCH_3), 291 (31 %, M^+ - NCO_2CH_3), 218 (50 %, M^+ - $N_2C_4O_4H_6$), 192 (30 %, M^+ - $C_6H_8N_2O_4$, Diazetidinfr.)

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ (364.40)	Ber.	C	69.22	H	5.53	N 7.69
	Gef.	C	68.90	H	5.56	N 7.46
	Mol.Masse 364 (massenspektr.)					

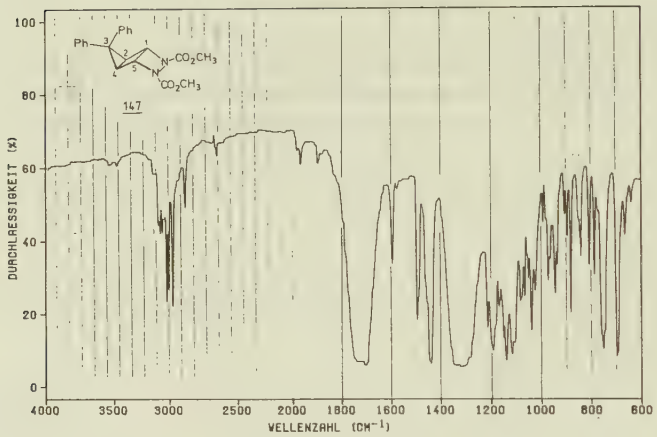


Abb. 84: IR-Spektrum von 147 (KBr)

Versuch 24

Thermische Stickstoffeliminierung des Pyrazolins 124 zum 3-Fluorenyliden-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 148

600 mg (1.54 mmol) 124 werden in 50 ml trockenem Toluol gelöst und 2 Stunden lang auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene gelbe Öl mit 1 ml trockenem Ether aufgenommen. 148 kristallisiert aus.

Ausbeute (148)	: 530 mg (1.46 mmol, 95 % d. Th.)
Schmp.	: 196 °C (Zers.)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR	: Erläuterungen siehe Abschn. 4.2
IR (KBr)	: 3060, 3020 (C-H, aromat.), 2960,2850
(Abb. 85)	(C-H), 1750, 1715 (C=O, Ester), 1480 cm^{-1}
UV (Ethanol)	: λ = 250 (ε =440), 202 nm (ε =9270)

MS (70 eV) : m/e = 362 (12 %, M^+), 303 (100 %, M^+ - CO_2CH_3), 216 (30 %, M^+ - $C_4H_6N_2O_4$)

$C_{21}H_{18}N_2O_4$ (362.38) Ber. C 69.60 H 5.00 N 7.73
Gef. C 69.44 H 4.99 N 7.71
Mol.Masse 362 (massenspektr.)

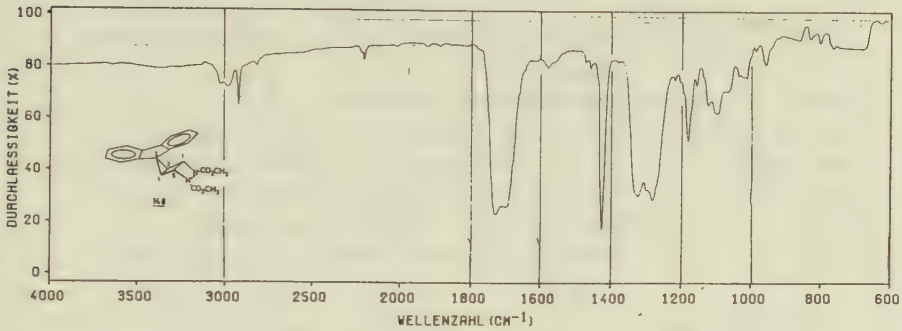


Abb. 85: IR-Spektrum von 148 (KBr)

Versuch 25

Photolyse des tricyclischen Pyrazolins 120 zu 3,3-Dimethyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6,7-dicarbonsäure-dimethylester 201 und (1-Ethinyl-3-methylbut-2-enyl)hydrazo-1,2-dicarbonsäuredimethylester 202

1.70 g (6.34 mmol) 120 werden in 190 ml Acetonitril gelöst, in eine Bestrahlungsapparatur nach Gräntzel überführt, mit Stickstoff gesättigt und bei Raumtemperatur und unter Rühren 18 Stunden lang unter Verwendung eines 320-nm-Filters bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1460 mg eines gelben Öls, welches aus 201 und 202 besteht.
Die chromatographische Trennung der beiden Konstitutionsisomeren erfolgt an 200 g Al_2O_3(neutral; Laufmittel: Essigester/

Chloroform,1 : 19). Zuerst werden 240 ml Lösung eluiert, die 201 enthalten, danach erscheint 202 (R_F = 0.55). Die Gesamtmenge der beiden isolierten Substanzen nach der Chromatographie beträgt 1250 mg (82 % d. Th.). 202 kristallisiert aus wenig Toluol aus, 201 konnte auch nach nochmaliger chromatographischer Reinigung nicht kristallin erhalten werden.

Ausbeute (201) :530 mg (2.21 mmol, 42 % d. isol. Gesamtm.), farbloses Öl

^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 5.2.1

IR (Film) (Abb. 86) : 3060 (C-H, Cyclopropan), 2960, 2940, 2880 (C-H), 1760,1715 (C=O, Ester), 1440 cm^{-1}

MS (70 eV) : m/e = 240 (8 %, M^+), 225 (9 %, $M^+ - CH_3$), 181 (70 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 154 (10%, $M^+ - CHNCO_2CH_3$), 94 (40 %, $M^+ - C_4H_6N_2O_4$), 59 (100 %)

$C_{11}H_{16}N_2O_4$ (240.26) Ber. C 54.99 H 6.71 N 11.66
Gef. C 54.00 H 6.71 N 11.28
Mol.Masse 240 (massenspektr.)

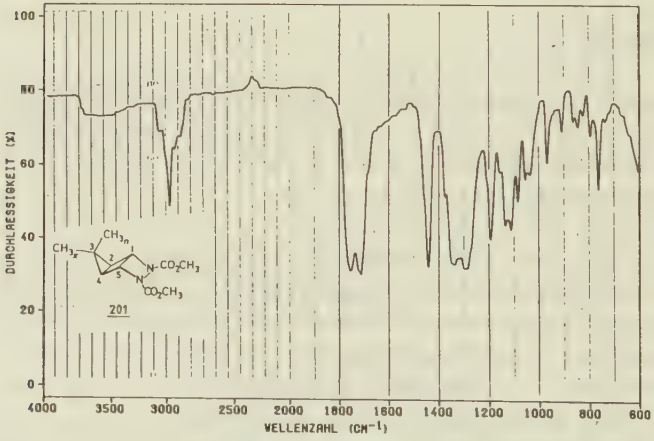


Abb. 86: IR-Spektrum von 201 (Film)

Ausbeute (202) : 720 mg (3.0 mmol, 58 % d. isol. Gesamtm.)
Schmp. : 90 °C (aus Toluol)
IR (KBr) : 3300, 3260 (N-H und C-H, acetylen.), 3040
(Abb. 87) (C-H, olef.), 2950, 2900 (C-H), 2200 (C≡C),
1750, 1695 cm^{-1} (C=O,Ester)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 5.2.1
UV (Ethanol) : λ = 240 nm (ε = 184)
MS (70 eV) : m/e = 240 (9 %, M^+), 225 (10 %, $M^+ - CH_3$),
166 (20 %, $M^+ - NHCO_2CH_3$), 147 (55 %, $M^+ - C_7H_9$), 93 (100 %, $M^+ - C_4H_7N_2O_4$)

$C_{11}H_{16}N_2O_4$ (240.26) Ber. C 54.99 H 6.71 N 11.66
Gef. C 54.82 H 6.75 N 11.62
Mol.Masse 240 (massenspektr.)

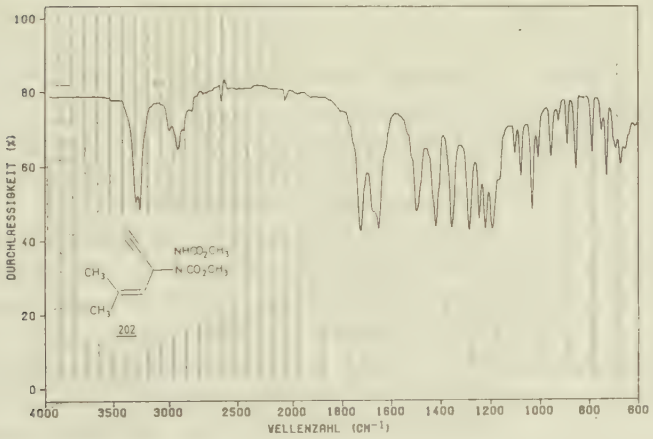


Abb. 87: IR-Spektrum von 202 (KBr)

Versuch 26

Photolyse des tricyclischen Pyrazolins 112 zu 6,7-Diaza-exo-tricyclo[3.2 0.$0^{2,4}$]heptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 203 und (1-Ethinylprop-2-enyl)hydrazo-1,2-dicarbonsäuredimetylester 204

900 mg (3.75 mmol) des Pyrazolins 212 werden in 190 ml Acetonitril gelöst und 17 Stunden lang unter den gleichen Bedingungen bestrahlt, wie in Versuch 25 beschrieben. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl enthält neben dem bereits charakterisierten Hausan 203 (s. Versuch 22) zu größerem Anteil das Acetylenderivat 204. Die beiden Substanzen werden säulenchromatographisch an 70 g Al_2O_3 (neutral; Laufmittel: Essigester/Chloroform,1 : 19) getrennt. Wieder verläßt das Hausan als erste Komponente die Säule, die wiedergewonnene Gesamtmenge nach der Trennung beträgt 640 mg (3.02 mmol, 81 % d. Th.).

Ausbeute (203) : 290 mg (1.37 mmol, 45 % d. isol. Gesamtm.)
Charakterisierung: s. Versuch 22
Ausbeute (202) : 350 mg (1.65 mmol, 55 % d. isol. Gesamtm.)
Schmp. : 51 °C (aus Ether)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 5.3.1
IR (KBr) : 3300 (N-H, C-H, acetylen.), 3100 (CH_2, olef.),
(Abb. 88) 3050 (C-H, olef.), 2980 (C-H, ges.), 2220 (C≡C), 1760 - 1729 (C=O, Ester), 1620 (C=C), 990,930 (vinyl. H, out-of-plane)
MS (70 eV) : m/e = 212 (3 %, M^+),197 (3 %, $M^+ - CH_3$), 153 (12 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 139(90 %, $M^+ - NCO_2CH_3$), 65 (100 %, $M^+ - C_4H_7N_2O_4$)

$C_9H_{12}N_2O_4$ (212.20) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.20
Gef. C 50.69 H 5.50 N 13.38
Mol.Masse 212 (massenspektr.)

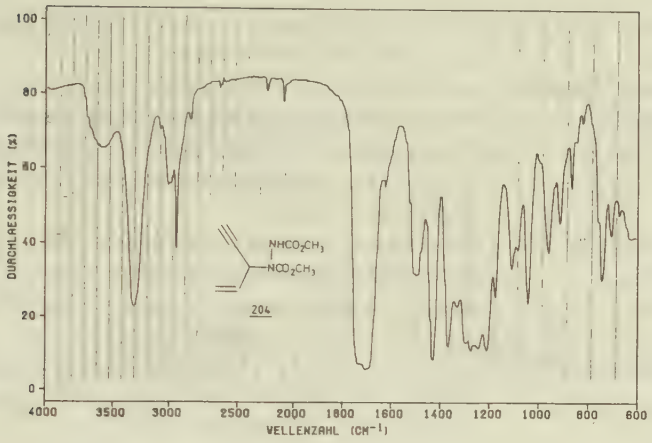


Abb. 88: IR-Spektrum von 204 (KBr)

Versuch 27

Photolyse des tricyclischen Pyrazolins 123 zum Hausan 147 und zum (1-Ethinyl-3,3-diphenylprop-2-enyl)hydrazo-1,2-dicarbonsäuredimethylester 206

2.04 g (5.21 mmol) des Pyrazolins 123 werden in 190 ml Acetonitril gelöst und 9 Stunden lang bei 320 nm analog Versuch 26 bestrahlt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl erstarrt allmählich. Es enthält neben dem bereits charakterisierten Hausan 147 (s. Versuch 23) das Actylenderivat 206. Das Gemisch wird an 200 g Al_2O_3 (neutral; Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19) chromatographiert. Nach der Trennung ergibt sich eine Gesamtausbeute von 1490 mg (4.10 mmol, 79 % d. Th.)

Ausbeute (147) : 880 mg (2.42 mmol, 59 % d. isol. Gesamtm.)
Charakterisierung 147: s. Abschn. 4.2 und Versuch 23

Ausbeute (206) : 610 mg (1.68 mmol, 41 % d. isol. Gesamtm.)
Schmp. : 214 - 216 °C (aus Ether)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : s. Abschn. 5.3.1
IR (KBr) : 3250 - 3300 (N-H und ≡C-H, überl.),3060
(Abb. 89) (C-H, olef.), 3020 (C-H, aromat.), 2950 (C-H), 1755, 1705 (C=O, Ester), 720, 700 cm^{-1} (monosubst. Benzol)
UV (Ethanol) : λ = 250 (ε = 2184), 230 nm (ε =2250)
MS (70 eV) : m/e = 364 (1 %, M^+), 217 (100 %, $M^+ - C_4H_7N_2O_4$), 305 (1 %, $M^+ - CO_2CH_3$)

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ (364.40) Ber. C 69.22 H 5.53 N 7.69
Gef. C 68.96 H 5.66 N 7.60
Mol.Masse 364 (massenspektr.)

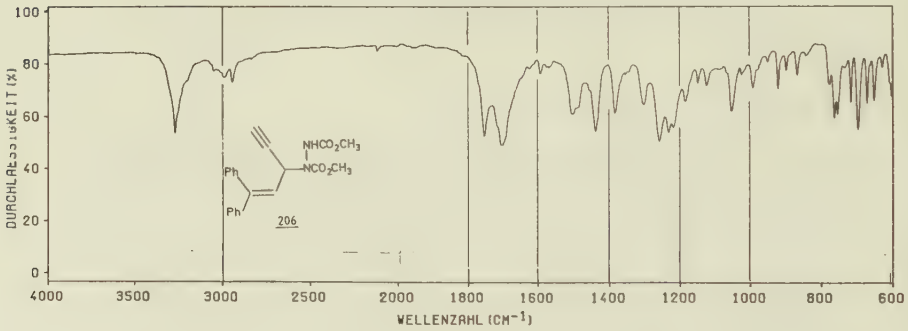


Abb. 89: IR-Spektrum von 206 (KBr)

Versuch 28

Photolyse des Pyrazolins 121 zu 3-exo-Methyl-3-endo-phenyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.0.$0^{2,4}$]heptan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 207 und zum (1-Ethinyl-(Z)-3-phenylbut-2-enyl)hydrazo-1,2-dicarbonsäuredimethylester 208

410 mg (1.24 mmol) 121 werden in 190 ml Acetonitril gelöst und analog Versuch 25 9.5 Stunden lang mit 320-nm-Licht bestrahlt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz weist nur zwei Substanzen aus. Die Trennung erfolgt an 40 g Al_2O_3 (neutral; Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19). die isolierte Gesamtmenge beträgt 190 mg (0.63 mmol, 51 % d. Th.)

Ausbeute 207 : 130 mg (0.43 mmol, 68 % d. isol. Gesamtm.)
Schmp. : 138 °C (aus Ether)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 5.3
IR (KBr) (Abb. 90) : 3070, 3050, 3020 (C-H, aromat.), 2980, 2950,2910, 2850 (C-H, ges.), 1730, 1700 (C=O, Ester), 740,690 cm^{-1} (monosubst. Benzol)

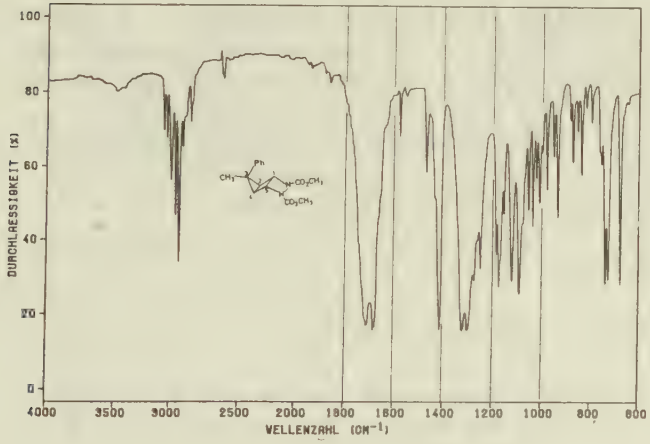


Abb. 90: IR-Spektrum von 207 (KBr)

MS (70 eV) : m/e = 302 (23 %, M^+), 287 (20 %, $M^+ - CH_3$), 243 (15 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 242 (100 %, $M^+ - HCO_2CH_3$), 216 (5 %, $M^+ - CHNCO_2CH_3$), 198 (6 %, $M^+ - CCH_3C_6H_5$), 156 (47 %, $M^+ - C_4H_6N_2O_4$), 77 (49 %, $C_6H_5^+$)

$C_{16}H_{18}N_2O_4$ (302.34) Ber. C 63.57 H 6.00 N 9.26
Gef. C 63.37 H 6.11 N 8.99
Mol.Masse 302 (massenspektr.)

Das Acetylen 208 erwies sich als sehr unbeständig, offenbar zersetzte sich die Substanz bereits zum großen Teil auf der Säule. Sie wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (s. Abschn. 5.3.2)

Versuch 29

Photolyse des Pyrazolins 113 zum 6,7-Diaza-exo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan-6,7-dicarbonsäuredimethylester 209

Das Pyrazolin 113 wurde nach Lit. [200] hergestellt.

1.50 g (5.91 mmol) 113 werden in 190 ml Acetonitril gelöst und analog Versuch 25 36 Stunden lang bestrahlt. Es entsteht in quantitativer Ausbeute das Cyclopropanderivat 209, welches zunächst als gelbes Öl anfällt und zur Reinigung über 100 g Al_2O_3 (neutral, mit 5 % H_2O desakt.; Laufmittel: Essigester/ Chloroform, 1 : 4) filtriert wird. Das so erhältliche, farblose Öl kann aus n-Hexan/Ether kristallisiert werden.
Da 209 in Lit. [201] zwar erwähnt, aber nicht charakterisiert wird, soll dies hier erfolgen.

Ausbeute (209) : 1220 mg (5.40 mmol, 91 % , nach Filtration)
Schmp. : 80 °C
^{1}H-NMR : δ = 0.35 - 0.60 (m; 2H; H3), 1.2 - 1.6 (m; 4H; H2,4,8), 3.85 (s; 6H; OCH_3), 4.75 ppm (bs; 2H; H1,5)

Alle Signale sind bei Raumtemperarur deutlich austauschverbreitert.

^{13}C-NMR : s. Abschn. 5.3.3

IR (KBr) : 3060, 3020 (C-H, Cyclopropan), 2995, 2950,

(Abb. 91) 2900 (C-H,ges), 1715, 1690 cm^{-1}(C=O, Ester)

UV (Ethanol) : λ = 195 nm (ϵ =6535, Endabs.)

MS (70 eV) : m/e = 226 (10 %, M^+), 195 (2 %, $M^+ - OCH_3$), 167 (5 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 80 (40 %, $M^+ - C_4H_6N_2O_4$), 79 (100 %)

$C_{10}H_{14}N_2O_4$ (226.23) Ber. C 53.09 H 6.24 N 12.38

Gef. C 52.85 H 6.28 N 12.46

Mol.Masse 226 (massenspektr.)

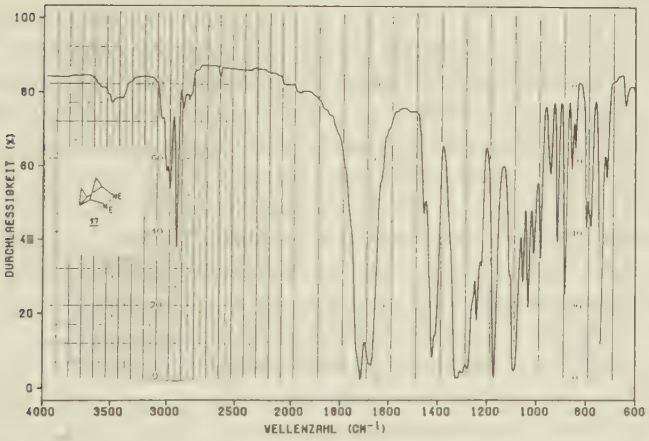


Abb. 91: IR-Spektrum von 209 (KBr)

Versuch 30

Photolyse des tricyclischen Pyrazolins 124

150 mg (0.38 mmol) 124 werden, gelöst in 35 ml Acetonitril, 5 Stunden lang mit 320 nm-Licht bestrahlt. Es resultiert ausschließlich das bereits charakterisierte Fluorenylhausan 148 (s. Abschn. 4.2), ein Hinweis auf eine anderweitige Photoreaktion liegt nicht vor.

Versuch 31

Thermische Isomerisierung des Hausans 148 zu 7-Fluorenyliden-2,3-diazabicyclo[4.1.0]hept-4-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester 230

800 mg (2.21 mmol) 148 werden in 25 ml Toluol in der Hitze gelöst und 2 Stunden lang refluxiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl. Nach Zugabe von 2 ml Ethanol fallen 190 mg eines weißen, kristallinen Festkörpers aus.Die Mutterlauge wird einrotiert und an 80 g Al_2O_3 (Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 :9) chromatographiert. Es können weitere 200 mg eines farblosen Öls isoliert werden, welches langsam durchkristallisiert und mit dem bereits isolierten Produkt identisch ist.

Ausbeute (230)	: 390 mg (1.08 mmol, 49 % d. Th.)
Schmp.	: 180 °C (aus Ethanol)
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR	: s. Abschn. 6.2.1
IR (KBr) (Abb. 91)	: 3095, 3050, 3000 (C-H, aromat., olef.), 2850 (C-H, ges.), 1750 (C=O,Ester)
UV (Ethanol)	: λ = 302 (ε = 2946), 255 (ε =13470), 205 (ε = 29460, Endabs.)
MS (70 eV)	: m/e = 362 (7 %, M^+), 303 (100 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 216 (25 %, $M^+ - C_4H_6N_2O_4$), 164 (30 %, $C_{13}H_8^+$)

$C_{21}H_{18}N_2O_4$ (362.38) Ber. C 69.60 H 5.00 N 7.73
Gef. C 69.85 H 5.06 N 7.58
Mol.Masse 362 (massenspektr.)

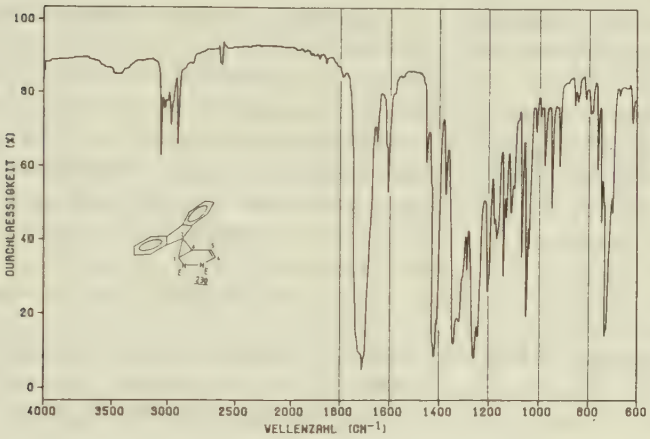


Abb. 91: IR-Spektrum von 230 (KBr)

Versuch 32

Thermische Isomerisierung des Hausans 203 zum 2,5-Dihydro-1,2(1H)-diazepin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 232

1.00 g (4.72 mmol) 203 wird unter Stickstoffatmosphäre in der Hitze in 4 ml über KOH destilliertem Hexachlorbutadien gelöst und 60 Minuten lang bei genau 150 °C thermolysiert. Trotz der braunschwarzen Farbe der Lösung weist das NMR-Spektrum der Rohsubstanz außer dem gewünschten Produkt 232 keine weiteren Substanzen aus.
Die gesamte Thermolyselösung (4 ml) wird nun in einer Mitteldrucksäule an 35 g SiO_2 (Korngröße 0.040 - 0.063 mm; Lauf-

mittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19) chromatographiert. Das Hexachlorbutadien läuft voraus, danach gewinnt man analysenreines 232.
232 ist an Al_2O_3 nicht chromatographierbar, dieses Trägermaterial induziert eine Umlagerung, deren Produkt noch nicht identifiziert ist.

Ausbeute (232) : 620 mg (2.92 mmol, 62 % d. Th.), farbl. Öl
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : s. Abschn. 7.2.2.6
IR (Film) : 3080, 3040 (C-H, olef.), 2950, 2850 (C-H, ges.)
(Abb. 92) 1740 - 1700 (C=O, Ester), 1440 cm^{-1}
UV (Ethanol) : λ = 200 nm (ε =14542)
MS (70 eV) : m/e = 212 (12 %, M^+), 197 (30 %, $M^+ - CH_3$), 153 (100 %, $M^+ - CO_2CH_3$)

$C_9H_{12}N_2O_4$ (212.21) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.20
Gef. C 50.39 H 5.93 N 13.52
Mol.Masse 212 (massenspektr.)

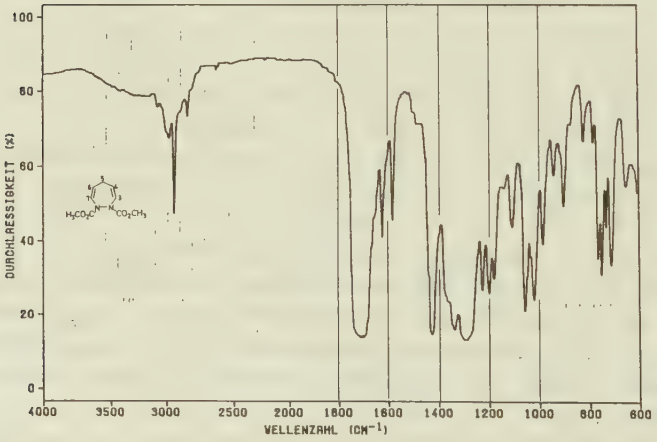


Abb. 92: IR-Spektrum 232 (Film)

Versuch 33

Thermolyse von 203 in Gegenwart von Tetracyanethylen, N-Phenyltriazolindion und Furan

a) Jeweils 50 mg (0.24 mmol) 203 werden in Gegenwart eines 10-fachen molaren Überschusses Tetracyanethylen (320 mg, 2.40 mmol) oder N-Phenyltriazolindion (437 mg, 2.40 mmol) in jeweils 5 ml Xylol bis zu 8 Stunden lang auf 135 °C erhitzt. Weder während der Reaktion noch am Schluß derselben aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektren weisen auf Abfangprodukte eventueller reaktiver Zwischenstufen der Valenzisomerisierung hin.

b) Jeweils 150 mg (0.70 mmol) 203 in Lösungen von 1 ml Toluol/0.5 ml Furan, 1 ml Toluol/1 ml Furan und 0.5 ml Chloroform/1.5 ml Furan werden im abgeschmolzenen Bombenrohr bei Temperaturen von 140 - 160 °C thermolysiert. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Abfangprodukten eines cis,trans-Diazepins.

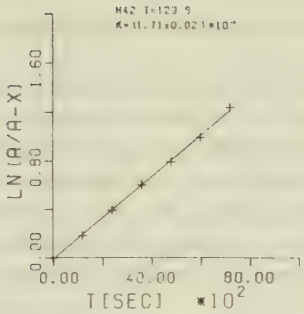
Versuch 34

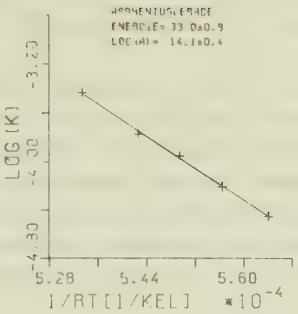
Thermolysekinetik der Reaktion 203 → 232

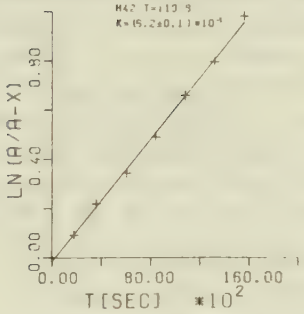
Jeweils 60 mg (0.28 mmol) 203 werden in 0.6 ml $CDCl_3$ gelöst und mit TMS und undeuteriertem Chloroform als innere Standardsubstanzen versetzt. Die Menge dieser beiden Substanzen wird so bemessen, daß die Integrationshöhe ihrer Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum in etwa mit der des 4.48-ppm-Signals von 203 vergleichbar ist. Die Lösungen werden in mit Schliffen versehenen NMR-Röhrchen gründlich entgast ("freeze-thaw-Technik" [66]) und unter Schutzgas abgeschmolzen. Die Thermolysen erfolgen in einem Ölbadthermostaten (Fa. LAUDA), die Temperatur wird auf 0.2 °C genau mit einem PID-Regler der Firma LAUDA geregelt. Die NMR-Röhrchen werden ganz in das Ölbad

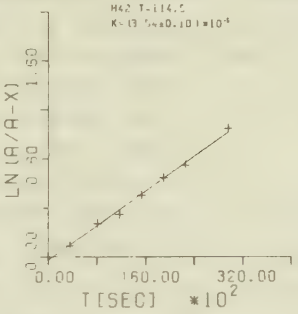
eingetaucht und nach demjeweiligen Zeitintervall sofort in Eiswasser abgeschreckt. Die Auswertung erfolgt durch Integration des 4.48-ppm-Signals von 203 und Vergleich mit der Chloroformsignals, wobei jedes Signal fünfmal integriert wird und danach der Mittelwert bestimmt wird. Um Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Meßreihe zu erkennen, wird auf Konstanz des Integrationsverhältnisses von Chloroform- und TMS-Signal geachtet.

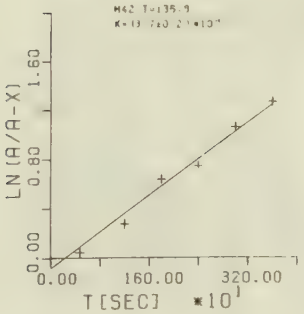
```
 AKTIVIERUNGSPARAMETER:

THE SLOPE IS  -16595.49

THE INTERCEPT IS       32.56


CELSIUS  1/T(KEL)        K     LN K       CALC LN K      DIF

136.80   0.0024393    0.000369485  -7.9034007  -7.9198670   0.0164663

119.80   0.0025449    0.000062404  -9.6818861  -9.6712088  -0.0106773

129.80   0.0024817    0.000170635  -8.6759867  -8.6231112  -0.0528755

124.80   0.0025129    0.000112557  -9.0920491  -9.1405756   0.0485265

114.50   0.0025796    0.000035355 -10.2500644 -10.2486250  -0.0014395

THE ENERGY IS 32.9586501  **
LOG A IS      14.14       **
SE=ENERGY IS   0.7836466  **
SE=LOG A IS    0.43       **

CORREL.COEF.IS  -0.99915

TEMP.AVERAGE IS        308.29
ACTIV.ENTHALPY IS       32.17
ACTIV.ENTROPY IS         3.60
ACTIV.FREE ENERGY IS    30.73

VERTRAUENSGRENZEN SLOPE  -15991.7779      -17199.2052
VERTRAUENSGRENZEN LOG A      14.8000          13.4827
VERTRAUENSGRENZEN ENERGY     31.7597          34.1576
WAHRSCHEINLICHKEIT IST        0.00
```

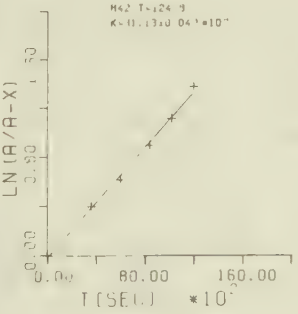

H42 T=123.9
K=(1.71±0.02)*10⁻⁴
LN(A/A-X)
0.00
0.80
1.60
0.00
40.00
80.00
T[SEC] *10²


ARRHENIUS PLOT
ENERGY= 33.0±0.9
LOG(A)= 14.1±0.4
LOG(K)
-3.20
-4.00
-4.80
5.28
5.44
5.60
1/RT[1/KEL] *10⁻⁴


H42 T=110.9
K=(5.2±0.1)*10⁻⁴
LN(A/A-X)
0.00
0.40
0.80
0.00
80.00
160.00
T[SEC] *10²


H42 T=114.5
LN(A/A-X)
0.00
160.00
320.00
T[SEC] *10²


H42 T=135.9
LN(A/A-X)
0.00
0.80
1.60
0.00
160.00
320.00
T[SEC] *10¹


H42 T=124.9
LN(A/A-X)
0.00
80.00
160.00

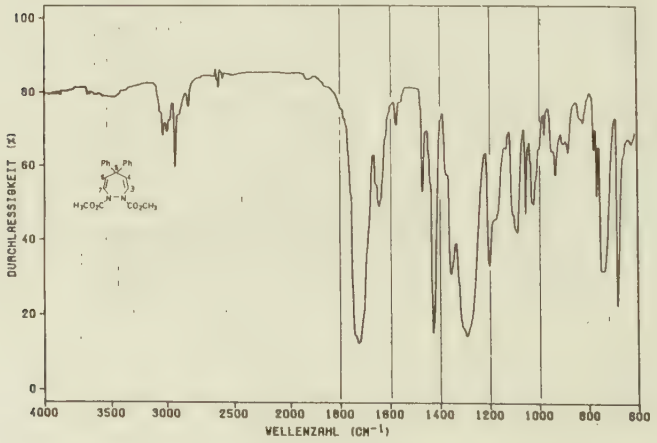
Versuch 35

Thermische Isomerisierung des Hausans 147 zum 5,5-Diphenyl-2,5-dihydro-1,2(1H)-diazepin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 234

1000 mg (2.75 mmol) 147 werden in 25 ml absolutem Xylol (Isomerengemisch, Sdp. 136 °C) 5 Stunden und 30 Minuten lang refluxiert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das resultierende, gelbe Öl an 30 g SiO_2 (Korngröße: 0.040 - 0.063 mm; Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19) in einer Mitteldrucksäule chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl, welches nach Zugabe von n-Hexan langsam kristallisiert.

Ausbeute (234) : 710 mg (1.95 mmol, 71 %, nach Chromatogr.)
Schmp. : 60 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR : Erläuterungen s. Abschn. 7.2.2.1, 7.2.2.2
IR (KBr) : 3060, 3040, 3010 (C-H, olef. u. aromat.),
(Abb. 93) 2940, 2850 (C-H), 1720 (C=O, Ester), 1660 (C=CN), 740, 690 cm^{-1} (monosubst. Benzol)
UV ($CHCl_3$) : λ = 270 (ε =464, Sch.), 240 nm (ε = 6500)
MS (70 eV) : m/e = 364 (9 %, M^+), 305 (15 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 192 (8 %, M^+ - 172: $C_6H_8N_2O_4$), 119 (100 %)

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ (364.40) Ber. C 69.22 H 5.53 N 7.69
Gef. C 69.47 H 5.68 N 7.45
Mol. Masse 364 (massenspektr.)



S. 238 unten: Abb. 93: IR-Spektrum von 234 (KBr)

Versuch 36

Thermolysekinetik der Reaktion 147 → 234

Jeweils 100 mg (0.27 mmol) 147 werden in 0.6 ml Deuterochloroform gelöst. Als innerer Standard dient Toluol, welches in solcher Konzentration zugesetzt wird, daß dessen 2.3 ppm-Signal intensitätsmäßig mit dem 3.05-ppm-Signal von 147 übereinstimmt. Die Probenvorbereitung erfolgt wie bei Versuch 34 beschrieben.
Die Auswertung erfolgt durch Integration des im Verlauf der Thermolyse kleiner werdenden 3.05-ppm-Signals von 147.

AKTIVIERUNGSPARAMETER:

THE SLOPE IS -17033.29

THE INTERCEPT IS 32.23

CELSIUS	1/T(KEL)	K	LN K	CALC LN K	DIF
139.80	0.0024216	0.000110731	-9.1084070	-9.0140522	-0.0943548
144.80	0.0023926	0.000193895	-8.5481953	-8.5205982	-0.0275970
149.80	0.0023643	0.000343239	-7.9770834	-8.0388112	0.0617279
134.50	0.0024331	0.000073543	-9.5176364	-9.5503295	0.0326931
129.50	0.0024635	0.000043547	-10.0416624	-10.0691933	0.0275309

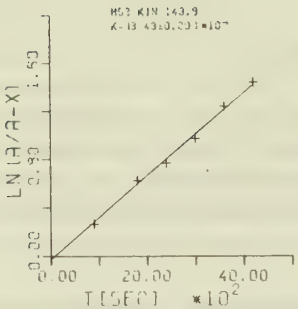
THE ENERGY IS 33.8281077 **
LOG A IS 14.00 **
SE-ENERGY IS 1.5004644 **
SE-LOG A IS 0.80 **

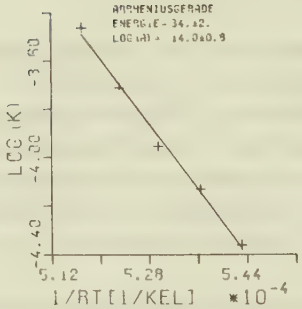
CORREL.COEF.IS -0.99706

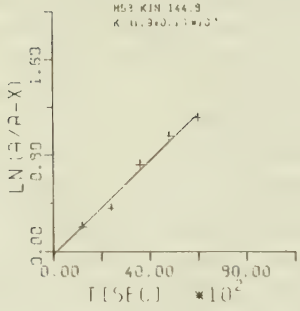
TEMP.AVERAGE IS 412.83
ACTIV.ENTHALPY IS 33.01
ACTIV.ENTROPY IS 2.89
ACTIV.FREE ENERGY IS 31.82

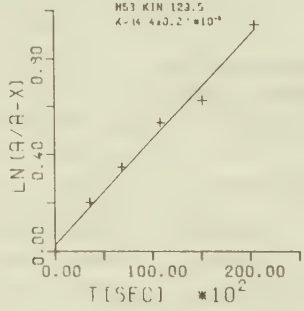
VERTRAUENSGRENZEN SLOPE	-15877.3399	-18189.2337
VERTRAUENSGRENZEN LOG A	15.2155	12.7823
VERTRAUENSGRENZEN ENERGIE	31.5324	36.1238

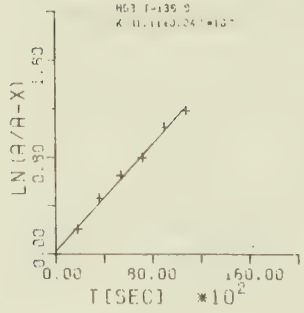
WAHRSCHEINLICHKEIT IST 0.90

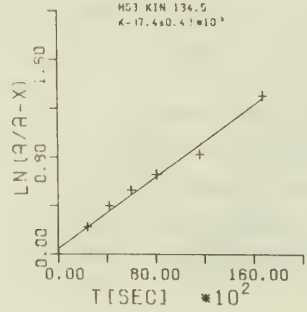

M53 KIN 143.9
LN(A/A-X)
T[SEC] *10^2


ARRHENIUSGERADE
LOG(K)
1/RT[1/KEL] *10^-4


M53 KIN 144.9
LN(A/A-X)
T[SEC] *10^2


M53 KIN 123.5
LN(A/A-X)
T[SEC] *10^2


M53
LN(A/A-X)
T[SEC] *10^2

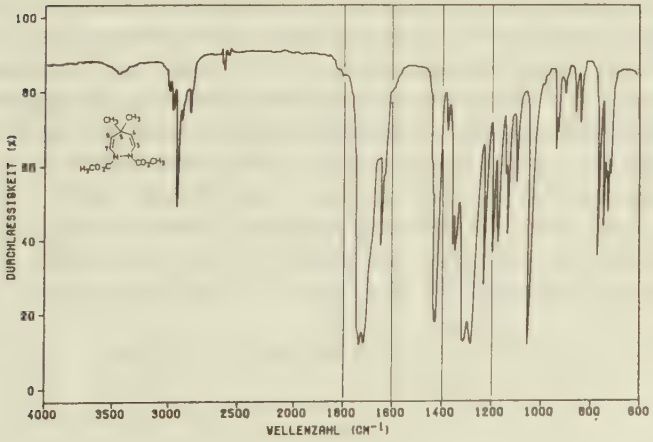

M53 KIN 134.5
LN(A/A-X)
T[SEC] *10^2

Versuch 37

Thermische Isomerisierung des Hausans 201 zum 5,5-Dimethyl-2,5-dihydro-1,2(1H)-diazepin-1,2-dicarbonsäuredimethylester 235

600 mg (2.50 mmol) 201 werden in 20 ml trockenem Toluol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 5 Stunden und 30 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das erhaltene, gelbe Öl an 60 g Al_2O_3 (neutral; Laufmittel: Essigester/Chloroform, 1 : 19) chromatographiert. Das resultierende, farblose Öl kristallisiert nach Zugabe von trockenem n-Hexan langsam aus.

Ausbeute (235)	: 430 mg (1.79 mmol, 72 % nach Chromatogr.)
Schmp.	: 78 - 80 °C
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR	: Erläuterungen s. Abschn. 7.2.2.3, 7.2.2.4
IR (KBr) (Abb. 94)	: 3020 (C-H, olef.), 3000, 2950, 2930, 2850 (C-H, ges.), 1720, 1710 (C=O, Ester), 1660 (C=CN), 1420 cm^{-1} (CH_3-Def.)
UV (Ethanol)	: λ = 210 nm (ε =14024, Endabs.)
MS (70 eV)	: m/e = 240 (10 %, M^+), 225 (23 %, $M^+ - CH_3$), 181 (66 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 149 (23 %, MZ 181 - OCH_3), 94 (46 %, $M^+ - C_4H_6N_2O_4$), 69 (100 %)



S. 241 unten: Abb. 94: IR-Spektrum von 235 (KBr)

$C_{11}H_{16}N_2O_4$ (240.26) Ber. C 54.99 H 6.71 N 11.66
Gef. C 54.94 H 6.62 N 11.63
Mol.Masse 240 (massenspektr.)

Versuch 38

Photocyclisierungsversuche mit dem Pyrimidon 68b

2.00 g (16.4 mmol) des Pyrimidons 68b werden in jeweils 500 ml absolutem Benzol (5 °C), Aceton (10, 0, -20 °C) und Ether (5, -10, -40 °C) jeweils bis zu 48 Stunden lang bei den angegebenen Temperaturen mit einer 700 W Quecksilberhochdrucklampe mit Quarz- oder Durantauchschacht bestrahlt. Es kann in allen Fällen nur das Ausgangsprodukt isoliert werden.

Versuch 39

Addition von Diazomethan an das Oxadiazinderivat 84

100 mg (0.50 mmol) 84 werden in 2 ml Ether gelöst, mit 4 ml einer nach Lit. [307] bereiteten Diazomethanlösung (Gehalt: 0.5 mmol CH_2N_2/ml) versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Das nach Entfernen des Lösungsmittels aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz deutet darauf hin, daß sich mindestens zwei Addukte gebildet haben, wobei sich aber nicht sagen läßt, ob es sich um Regio- oder Stereoisomere handelt. Chromatographische Trennungsversuche blieben erfolglos.
Die Abbildung 95 zeigt ein 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum der Additionsprodukte.

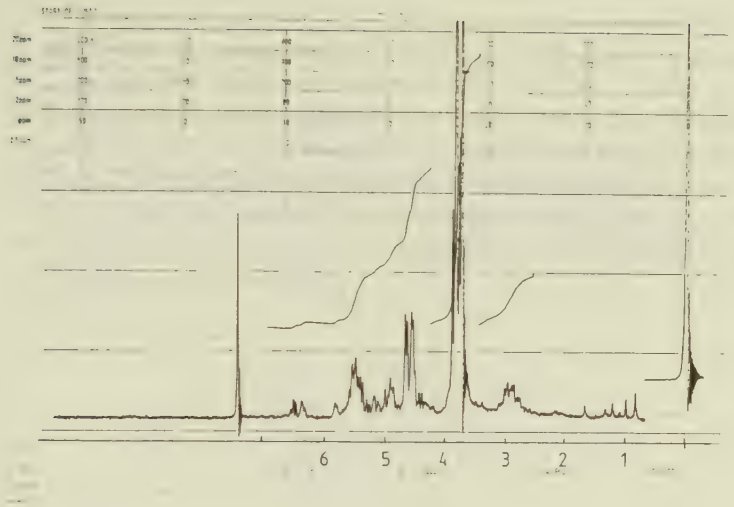


Abb. 95: 60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum der Additionsprodukte aus Versuch 39

Versuch 40

Photolyse des Cyclopentadienonaddukts 93

230 mg (0.50 mmol) 93 werden in 10 ml Acetonitril gelöst und in einem Quarzgefäß 5 Stunden lang mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Das danach aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum weist zwar das Verschwundensein von 93 aus, liefert aber keinen Hinweis auf das Vorhandensein des Oxadiazins 94a oder eines Diazetidinderivats.

Versuch 41

Thermolyseversuche der Pyrazoline 112, 120 und 121

Jeweils ca. 1 mmol der tricyclischen Pyrazoline 112, 120 und

121 werden in jeweils 25 ml Xylol (Isomerengemisch, Sdp. 136 - 140 °C) gelöst und bis zu 10 Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre refluxiert. Die Kernresonanzspektren weisen auf Produktgemische mit sehr hohem Polymerenanteil hin (ca. 80 %). Bei Thermolyseexperimenten in Substanz wird zwar ab 140 - 150 °C Stickstoffentwicklung beobachtet, das teerartige Produkt widersetzt sich aber einer Analyse.

VI. ANHANG

1. Semiempirische Rechnungen

Im folgenden sind die nach MNDO bzw. MINDO/3 optimierten Geometrien von 49 (MNDO u. MINDO/3), 92 (MNDO), 203 (MNDO) und des Diazepins 203 (MNDO) aufgelistet. Die Bezifferung folgt der im Kapitel 8 benutzten.

-DIAZABICYCLOHEXENEDIESTER

HEAT OF FORMATION -71.67265 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 10.08871 EV

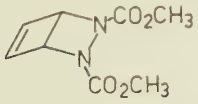
DIPOLE MOMENT 4.12760 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	6						
2	6	1.3591 *			1		
3	6	1.5300 *	93.990 *		2	1	
4	6	1.5309 *	94.432 *	-0.022 *	1	2	3
5	1	1.0743 *	126.182 *	180.138 *	2	1	4
6	1	1.0745 *	135.841 *	180.615 *	1	2	3
7	1	1.0958 *	119.234 *	129.768 *	3	2	1
8	1	1.0974 *	119.536 *	228.657 *	4	1	2
9	7	1.3063 *	86.809 *	110.203 *	3	4	1
10	7	1.3042 *	86.603 *	240.319 *	4	3	2
11	6	1.4430 *	121.070 *	109.137 *	9	3	4
12	8	1.2240 *	125.899 *	230.435 *	11	9	3
13	8	1.3375 *	110.245 *	54.916 *	11	9	3
14	6	1.4077 *	107.624 *	-11.158 *	13	11	12
15	1	1.1154 *	110.471 *	61.307 *	14	13	11
16	1	1.1154 *	108.147 *	179.854 *	14	13	11
17	1	1.1157 *	110.042 *	298.290 *	14	13	11
18	6	1.4416 *	122.786 *	131.058 *	10	4	3
19	8	1.2041 *	125.600 *	225.676 *	18	10	4
20	8	1.3574 *	110.419 *	49.950 *	18	10	4
21	6	1.4071 *	107.026 *	-11.059 *	20	18	19
22	1	1.1150 *	110.135 *	64.357 *	21	20	18
23	1	1.0960 *	106.033 *	183.218 *	21	20	18
24	1	1.1134 *	110.036 *	301.354 *	21	20	18

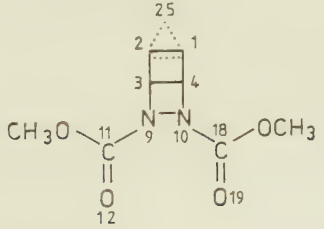
ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.00000	0.00000	0.00000
2	1.35907	0.00000	0.00000
3	1.46568	1.52829	0.00000
4	-0.11830	1.52636	-0.00060
5	2.13423	-0.74382	0.00208
6	-0.77088	-0.74849	-0.01064
7	2.11265	2.02131	-0.73430
8	-0.78890	2.01669	-0.71760
9	1.38061	2.09703	1.39220
10	-0.01483	2.25816	1.30955
11	2.11648	3.28317	1.75862
12	1.65433	4.27198	2.31246
13	3.43746	3.12041	1.49151
14	4.44657	3.95106	2.01430
15	4.33205	5.01764	1.69499
16	5.41002	3.56105	1.60955
17	4.43588	3.91156	3.12857
18	-0.76873	1.87762	2.47793
19	-0.32543	1.77607	3.61437
20	-2.08211	1.73190	2.16735
21	-3.10804	1.67167	3.12843
22	-3.02387	0.76773	3.77717
23	-4.06587	1.61063	2.55889
24	-3.13593	2.57934	3.77615

COMPUTATION TIME = 11420.03 SECONDS

SCF CALCULATIONS = 36



49



49, MNDO

2-DIAZABICYCLOHEXENDIESTER

HEAT OF FORMATION -119.22258 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 8.38692 EV

DIPOLE MOMENT 5.09578 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	6						
2	6	1.3506 *			1		
3	6	1.5225 *	93.653 *		2	1	
4	6	1.5253 *	93.564 *	1.173 *	1	2	3
5	1	1.0976 *	135.656 *	180.395 *	2	1	4
6	1	1.0979 *	135.405 *	180.146 *	1	2	3
7	1	1.1227 *	116.644 *	126.193 *	3	2	1
8	1	1.1229 *	117.037 *	233.039 *	4	1	2
9	7	1.4527 *	86.963 *	120.673 *	3	4	1
10	7	1.4563 *	86.107 *	240.661 *	4	3	2
11	6	1.3631 *	133.416 *	122.640 *	9	3	4
12	8	1.2160 *	125.58[illegible] *	2[illegible].484 *	11	9	3
13	8	1.2401 *	102.390 *	4[illegible].237 *	11	9	3
14	6	1.3468 *	121.037 *	3.363 *	13	11	12
15	1	1.1216 *	114.096 *	61.096 *	14	13	11
16	1	1.1216 *	106.704 *	179.097 *	14	13	11
17	1	1.1205 *	114.706 *	297.344 *	14	13	11
18	8	1.3600 *	128.[illegible] *	257.468 *	10	4	3
19	8	1.2177 *	125.303 *	61[illegible].971 *	18	10	4
20	8	1.3436 *	102.[illegible] *	33.113 *	18	10	4
21	6	1.3462 *	130.407 *	-0.045 *	20	18	19
22	1	1.1217 *	114.703 *	64.604 *	21	20	18
23	1	1.1236 *	106.864 *	2[illegible].956 *	21	20	18
24	1	1.1[illegible]7 *	105.[illegible] *	3[illegible].7[illegible] *	21	20	18

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.00000	0.00000	0.00000
2	1.35056	0.00000	0.00000
3	1.44758	1.51942	0.00000
4	-0.10278	1.52147	0.03115
5	2.13463	-0.76779	-0.01043
6	-0.78184	-0.77070	-0.01542
7	2.07421	1.96981	-0.81544
8	-0.77685	2.00268	-0.72568
9	1.39691	2.23559	1.26292
10	0.02105	2.18747	1.32258
11	2.25142	3.12787	1.88465
12	1.93080	4.19998	2.36060
13	3.43623	2.50977	1.78121
14	4.67878	2.90731	2.12220
15	5.04360	3.82448	1.58962
16	5.37670	2.07572	1.84055
17	4.82812	3.09909	3.21606
18	-0.76555	2.33394	2.43263
19	-0.39442	2.39277	3.58433
20	-2.02108	2.36746	1.90586
21	-3.22709	2.48216	2.49267
22	-3.50861	1.62349	3.15728
23	-3.78810	2.51186	1.66924
24	-3.37339	3.41222	3.10037

COMPUTATION TIME = 12644.74 SECONDS

SCF CALCULATIONS = 68

2-DIAZABICYCLOHEXANDIESTER

HEAT OF FORMATION -114.66270 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 10.08178 EV

DIPOLE MOMENT 4.03395 DEBYE

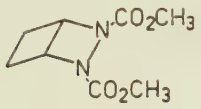
ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	6						
2	6	1.5559 *			1		
3	6	1.5544 *	90.075 *		2	1	
4	6	1.5576 *	90.400 *	-0.073 *	1	2	3
5	1	1.1056 *	114.180 *	245.198 *	1	2	3
6	1	1.1034 *	115.104 *	120.303 *	1	2	3
7	1	1.0981 *	117.726 *	130.271 *	3	2	1
8	1	1.1000 *	117.402 *	228.597 *	4	1	2
9	7	1.5056 *	87.006 *	113.024 *	3	4	1
10	7	1.5000 *	86.263 *	239.178 *	4	3	2
11	6	1.4440 *	121.110 *	129.823 *	9	3	4
12	8	1.2241 *	125.662 *	230.631 *	11	9	3
13	8	1.3572 *	110.356 *	55.075 *	11	9	3
14	6	1.4071 *	123.677 *	-10.341 *	13	11	12
15	1	1.1156 *	112.429 *	60.535 *	14	13	11
16	1	1.1160 *	106.214 *	176.889 *	14	13	11
17	1	1.1154 *	112.056 *	297.462 *	14	13	11
18	6	1.4394 *	124.068 *	134.166 *	10	4	3
19	8	1.2242 *	125.849 *	226.816 *	18	10	4
20	8	1.3575 *	110.377 *	50.926 *	18	10	4
21	6	1.4070 *	123.577 *	-12.329 *	20	18	19
22	1	1.1157 *	112.147 *	64.907 *	21	20	18
23	1	1.1161 *	106.221 *	183.279 *	21	20	18
24	1	1.1154 *	112.326 *	301.881 *	21	20	18
25	1	1.1035 *	115.224 *	240.419 *	2	1	4
26	1	1.1056 *	114.180 *	115.044 *	2	1	4

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.00000	0.00000	0.00000
2	1.55592	0.00000	0.00000
3	1.55796	1.55435	0.00000
4	-0.01105	1.55755	-0.00199
5	-0.45284	-0.42308	-0.91553
6	-0.46812	-0.50414	0.86263
7	2.18693	2.06439	-0.74163
8	-0.66048	2.05827	-0.73513
9	1.47877	2.14432	1.38291
10	0.08664	2.32430	1.28357
11	2.23242	3.32467	1.73476
12	1.78280	4.32937	2.27034
13	3.55163	3.13675	1.47701
14	4.57054	3.96833	1.97714
15	4.46304	5.02532	1.53635
16	5.52907	3.56435	1.57278
17	4.61653	3.95053	3.09149
18	-0.69188	2.03140	2.45824
19	-0.26103	1.94670	3.60095
20	-2.00944	1.94609	2.14290
21	-3.04291	2.00195	3.09608
22	-3.01751	1.13298	3.79544
23	-3.99021	1.96636	2.52172
24	-3.02004	2.94516	3.69108
25	2.02621	-0.49172	0.86853
26	2.00879	-0.42814	-0.91324

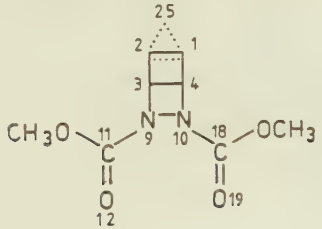
COMPUTATION TIME = 14552.00 SECONDS

SCF CALCULATIONS = 44

92, MNDO



92



HAUSAN

HEAT OF FORMATION -73.47144 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 10.09373 EV

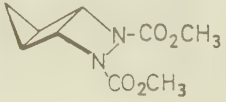
DIPOLE MOMENT 4.37341 DEBYE

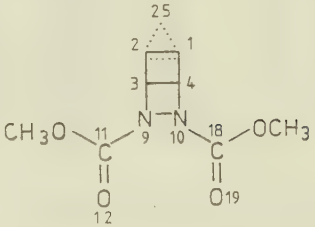
ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	5						
2	6	1.5549 *			1		
3	6	1.5426 *	90.163 *		2	1	
4	6	1.5442 *	90.467 *	-0.000 *	1	2	3
5	1	1.0852 *	130.635 *	224.536 *	2	1	4
6	1	1.0851 *	130.942 *	136.784 *	1	2	3
7	1	1.0979 *	118.710 *	131.217 *	3	2	1
8	1	1.0995 *	118.483 *	227.462 *	4	1	2
9	7	1.5247 *	86.671 *	111.487 *	3	4	1
10	7	1.5225 *	85.992 *	241.057 *	4	3	2
11	6	1.4430 *	121.364 *	129.319 *	9	3	4
12	8	1.2242 *	125.661 *	228.609 *	11	9	3
13	8	1.2370 *	119.585 *	52.118 *	11	9	3
14	6	1.4372 *	123.647 *	-11.311 *	13	11	12
15	1	1.1158 *	112.154 *	64.427 *	14	13	11
16	1	1.1159 *	106.227 *	182.925 *	14	13	11
17	1	1.1154 *	112.267 *	301.555 *	14	13	11
18	6	1.4415 *	123.341 *	133.146 *	10	4	3
19	8	1.2344 *	125.555 *	227.257 *	18	10	4
20	4	1.3572 *	116.191 *	54.252 *	18	10	4
21	6	1.4473 *	123.505 *	-11.977 *	20	18	19
22	1	1.1159 *	112.289 *	65.347 *	21	20	18
23	1	1.1159 *	106.256 *	184.187 *	21	20	18
24	1	1.1153 *	112.389 *	302.802 *	21	20	18
25	6	1.5299 *	111.592 *	303.135 *	2	3	4
26	1	1.0976 *	117.297 *	184.227 *	25	2	3
27	1	1.0963 *	120.002 *	24.466 *	25	1	4

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.00000	0.00000	0.00000
2	1.56490	0.00000	0.00000
3	1.56929	1.54259	0.00000
4	-0.01571	1.54412	-0.00006
5	2.27449	-0.58524	0.57588
6	-0.71134	-0.59716	0.56108
7	2.20528	2.05319	-0.72433
8	-0.67439	2.06177	-0.71216
9	1.43240	2.09296	1.39774
10	0.08981	2.25859	1.39733
11	2.22759	3.26428	1.79137
12	1.77293	4.23290	2.38611
13	3.54411	3.11259	1.49742
14	4.56056	3.92329	2.03775
15	4.46817	4.98626	1.71131
16	5.52362	3.51549	1.64358
17	4.58405	3.88797	3.15235
18	-0.67672	1.91056	2.47721
19	-0.27157	1.72575	3.50227
20	-2.00059	1.88725	2.17896
21	-3.01751	1.39263	3.15131
22	-3.01597	0.95082	3.76528
23	-3.98257	1.74728	2.59372
24	-2.95001	2.77375	3.83173
25	0.78464	-0.56078	-1.19051
26	0.78377	-1.65083	-1.31897
27	0.76745	-0.03761	-2.15378

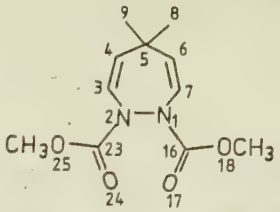
COMPUTATION TIME = 0.14 SECONDS

SCF CALCULATION TIME = 0.00 SECONDS





H 78, STRUKTUR LT HOW3 MNDO



HEAT OF FORMATION	-95.12070 KCAL/MOLE
IONIZATION POTENTIAL	9.68844 EV
DIPOLE MOMENT	2.95813 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
1	7						
2	7	1.3692 *			1		
3	6	1.4393 *	110.807 *		2	1	
4	6	1.3473 *	128.200 *	-30.330 *	3	2	1
5	6	1.5256 *	132.942 *	-2.493 *	4	3	2
6	6	1.5226 *	114.224 *	-6.499 *	5	4	3
7	6	1.3472 *	130.665 *	27.848 *	6	5	4
8	6	1.5603 *	107.223 *	-126.560 *	5	4	3
9	6	1.5596 *	108.076 *	114.273 *	5	4	3
10	8	1.4037 *	111.020 *	64.062 *	3	5	4
11	7	1.4086 *	111.659 *	184.256 *	3	5	4
12	8	1.4089 *	111.705 *	304.305 *	3	5	4
13	8	1.4039 *	110.406 *	60.980 *	9	5	4
14	8	1.4007 *	110.490 *	180.947 *	9	5	4
15	7	1.4079 *	111.402 *	301.012 *	9	5	4
16	6	1.4270 *	122.563 *	111.300 *	8	7	6
17	8	1.2254 *	124.033 *	-176.740 *	10	8	7
18	8	1.3596 *	111.642 *	9.530 *	16	8	7
19	6	1.4076 *	125.391 *	169.229 *	18	16	8
20	8	1.4155 *	112.079 *	64.759 *	19	18	16
21	8	1.4159 *	106.207 *	183.169 *	19	18	16
22	8	1.4158 *	112.297 *	305.778 *	19	18	16
23	6	1.4373 *	120.761 *	117.395 *	2	3	4
24	8	1.2260 *	124.220 *	174.550 *	23	2	3
25	8	1.3594 *	108.222 *	17.405 *	23	2	3
26	6	1.4079 *	125.227 *	166.312 *	25	23	2
27	8	1.1136 *	118.966 *	65.204 *	26	25	23
28	8	1.1159 *	106.163 *	183.272 *	26	25	23
29	8	1.1152 *	108.293 *	302.725 *	26	25	23
30	8	1.0930 *	120.573 *	176.101 *	7	6	5
31	8	1.0975 *	119.204 *	177.199 *	6	7	8
32	8	1.0998 *	119.589 *	180.390 *	3	4	5
33	8	1.0994 *	114.542 *	176.300 *	4	3	2

ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	1.36920	0.0	0.0
3	2.04620	1.27017	0.0
4	1.65303	2.44632	0.52666
5	0.42639	2.86701	1.33023
6	-0.48282	1.71383	1.73239
7	-0.70017	0.52119	1.14478
8	0.94111	3.56281	2.62903
9	-0.40972	3.86850	0.47572
10	1.50484	2.85089	3.26592
11	0.10564	3.96733	3.43510
12	1.61680	4.41185	2.40031
13	0.97274	4.78046	0.23332
14	-1.32504	4.19313	1.01053
15	-0.72885	3.41536	-0.48359
16	-0.60521	-0.18202	-1.27944
17	-0.00227	-0.48556	-2.30213
18	-1.95215	-0.00457	-1.22685
19	-2.31900	-0.33545	-2.28533
20	-2.63326	0.28980	-3.19066
21	-3.85228	-0.13003	-1.91747
22	-2.74971	-1.41249	-2.56333
23	1.94603	-1.14534	0.64901
24	1.33097	-2.17286	0.91154
25	3.27497	-0.99311	0.88937
26	4.12621	-2.05398	1.25293
27	3.86063	-2.47939	2.24942
28	5.15325	-1.62174	1.31258
29	4.12947	-2.87418	0.49725
30	-1.44559	-0.18440	1.53463
31	-1.08656	1.91473	2.62658
32	2.98811	1.21603	-0.56521
33	2.33570	3.28545	0.33049

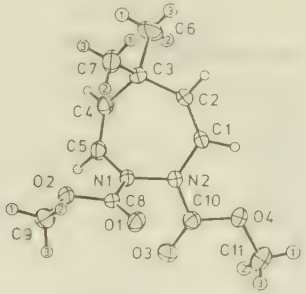
COMPUTATION TIME = ******** SECONDS

SCF CALCULATIONS = 249

2. Röntgenstrukturanalytische Daten

Im folgenden sind durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel (°) und Diederwinkel der Verbindungen 235 und 202 aufgelistet.

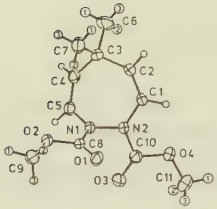
A) Diazepin 235



Bindungslängen mit Standardabweichungen

N1 - N2	138.9(4) pm
N2 - C1	140.6(5)
C1 - C2	130.9(6)
C2 - C3	150.5(6)
C3 - C4	151.3(5)
C4 - C5	131.4(6)
C5 - N1	141.7(5)
C3 - C6	155.9(7)
C3 - C7	153.4(6)
N1 - C8	136.2(5)
C8 - O1	120.3(5)
C8 - O2	134.5(4)
O2 - C9	144.9(5)
N2 - C10	137.2(5)
C10- O3	118.9(5)
C10- O4	133.3(5)
O4 - C11	144.9(6)

C1 - H1	98(3)
C2 - H2	92(4)
C4 - H4	93(3)
C5 - H5	98(4)
C6 - H6A	96
C6 - H6B	96
C6 - H6C	96
C9 - H9A	96
C9 - H9B	96
C9 - H9C	96
C7 - H7A	96
C7 - H7B	96
C7 - H7C	96
C11- H11A	96
C11- H11B	96
C11- H11C	96



Dimethyl-diazepin

Bindungswinkel mit Standardabweichungen

N1 - N2 - C1	116.9(3)°
N2 - C1 - C2	124.9(4)
C1 - C2 - C3	133.3(4)
C2 - C3 - C4	116.3(3)
C3 - C4 - C5	127.3(4)
C4 - C5 - N1	120.5(3)
C5 - N1 - N2	118.3(3)
C2 - C3 - C6	106.0(3)
C4 - C3 - C6	107.8(3)
C2 - C3 - C7	109.8(3)
C4 - C3 - C7	107.1(3)
C6 - C3 - C7	109.7(4)
C5 - N1 - C8	125.3(3)
N2 - N1 - C8	116.1(3)
N1 - C8 - O1	125.7(4)
N1 - C8 - O2	108.9(3)
O1 - C8 - O2	125.3(3)
C8 - O2 - C9	115.5(3)
N1 - N2 - C10	115.6(3)
C1 - N2 - C10	127.4(3)
N2 - C10- O3	124.3(4)
N2 - C10- O4	109.5(3)
O3 - C10- O4	126.2(4)
C10- O4 - C11	114.3(3)
H1 - C1 - N2	113(2)
H1 - C1 - C2	122(2)
H2 - C2 - C1	116(2)
H2 - C2 - C3	111(2)
H4 - C4 - C3	118(2)
H4 - C4 - C5	115(2)
H5 - C5 - C4	126(2)
H5 - C5 - N1	113(2)

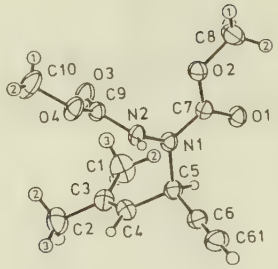
H6A- C6 - C3	107 [c]
H6B- C6 - C3	113
H6C- C6 - C3	108
H7A- C7 - C3	105
H7B- C7 - C3	115
H7C- C7 - C3	109
H9A- C9 - O2	107
H9B- C9 - O2	109
H9C- C9 - O2	113
H11A-C11-O4	113
H11B-C11-O4	105
H11C-C11-O4	111
H6A- C6 - H6B	110
H6A- C6 - H6C	110
H6B- C6 - H6C	110
H7A- C7 - H7B	110
H7A- C7 - H7C	110
H7B- C7 - H7C	110
H9A- C9 - H9B	110
H9A- C9 - H9C	110
H9B- C9 - H9C	110
H11A-C11-H11B	110
H11A-C11-H11C	110
H11B-C11-H11C	110

Dimethyl-diazepin Endstand 22/2/85

ausgewählte Torsionswinkel mit Standardabweichungen

N1 - N2 - C1 - C2	- 27.3(6)°
N2 - C1 - C2 - C3	- 6.5(8)
C1 - C2 - C3 - C4	- 10.6(7)
C2 - C3 - C4 - C5	37.3(6)
C3 - C4 - C5 - N1	- 7.1(7)
C4 - C5 - N1 - N2	- 60.4(5)
C5 - N1 - N2 - C1	76.3(4)
C1 - C2 - C3 - C6	-130.4(5)
C1 - C2 - C3 - C7	111.1(5)
C5 - C4 - C3 - C6	156.1(5)
C5 - C4 - C3 - C7	- 85.9(5)
C4 - C5 - N1 - C8	113.0(4)
C1 - N2 - N1 - C8	- 97.7(4)
C5 - N1 - C8 - O1	-175.6(4)
N2 - N1 - C8 - O1	- 2.0(5)
C5 - N1 - C8 - O2	5.0(5)
N2 - N1 - C8 - O2	178.6(3)
N1 - C8 - O2 - C9	178.6(3)
O1 - C8 - O2 - C9	- 0.3(5)
C2 - C1 - N2 - C10	156.3(4)
C5 - N1 - N2 - C10	-106.9(4)
C1 - N2 - C10- O3	179.1(4)
N1 - N2 - C10- O3	2.7(6)
C1 - N2 - C10- O4	- 1.5(5)
N1 - N2 - C10- O4	-177.3(3)
N2 - C10- O4 - C11	179.4(3)
O3 - C10- O4 - C11	- 1.2(6)
C10- N2 - N1 - C8	79.0(4)

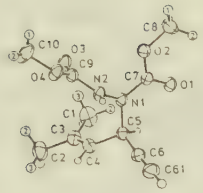
B) Photolyseprodukt 202



Dimethyl-photolyseprodukt

Bindungslängen mit Standardabweichungen

C1 - C3	148.5(3) pm		
C1 - H1A	96		
C1 - H1B	96		
C1 - H1C	96		
C2 - C3	149.8(3)		
C2 - H2A	96		
C2 - H2B	96		
C2 - H2C	96		
C3 - C4	132.7(3)		
C4 - C5	151.3(2)		
C4 - H4	98(2)		
C5 - C6	146.3(3)		
C5 - N1	147.4(2)		
C5 - H5	94(2)		
C6 - C61	118.3(3)		
C61- H61	104(3)		
N1 - C7	136.8(2)		
N1 - N2	137.4(2)		
C7 - O1	121.6(2)		
C7 - O2	133.0(2)		
O2 - C8	144.2(2)		
C8 - H8A	96		
C8 - H8B	96		
C8 - H8C	96		
N2 - C9	134.8(2)		
N2 - HN2	79(2)		
C9 - O3	119.6(2)	C10- H10A	96
C9 - O4	134.1(2)	C10- H10B	96
O4 - C10	143.2(3)	C10- H10C	96



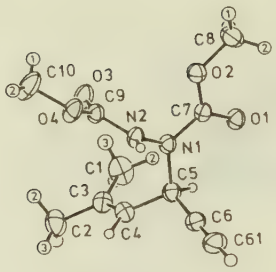
Dimethyl-photolyseprodukt

Bindungswinkel mit Standardabweichungen

C1 - C3 - C2	115.1(2)°
C1 - C3 - C4	124.3(2)
C2 - C3 - C4	120.6(2)
C3 - C4 - C5	124.8(2)
C3 - C4 - H4	119(1)
C4 - C5 - C6	111.9(1)
C4 - C5 - N1	111.7(1)
C4 - C5 - H5	111(1)
H4 - C4 - C5	116(1)
C5 - C6 - C61	176.8(2)
H5 - C5 - C6	108(1)
C6 - C61- H61	170(2)
H5 - C5 - N1	105(1)
C5 - N1 - C7	119.8(1)
C5 - N1 - N2	117.0(1)
N1 - C7 - O1	122.8(1)
N1 - C7 - O2	112.1(1)
C7 - O2 - C8	115.2(1)
O1 - C7 - O2	125.0(1)
C7 - N1 - N2	120.5(1)
N1 - N2 - C9	120.5(1)
N1 - N2 - HN2	120(1)
HN2- N2 - C9	119(1)
N2 - C9 - O3	126.3(1)
N2 - C9 - O4	108.2(1)
O3 - C9 - O4	125.6(1)
C9 - O4 - C10	117.4(2)

H1A - C1 - C3	114
H1B - C1 - C3	96
H1C - C1 - C3	117
H2A - C2 - C3	109
H2B - C2 - C3	109
H2C - C2 - C3	110
H8A - C8 - O2	109
H8B - C8 - O2	108
H8C - C8 - O2	112
H10A- C10- O4	108
H10B- C10- O4	99
H10C- C10- O4	121

H1A - C1 - H1B	110
H1A - C1 - H1C	110
H1B - C1 - H1C	110
H2A - C2 - H2B	110
H2A - C2 - H2C	110
H2B - C2 - H2C	110
H8A - C8 - H8B	110
H8A - C8 - H8C	110
H8B - C8 - H8C	110
H10A- C10- H10B	110
H10A- C10- H10C	110
H10B- C10- H10C	110



Dimethyl-photolyseprodukt 09// 28/2/85

ausgewählte Torsionswinkel mit Standardabweichungen

C1 - C3 - C4 - C5	- 0.1(3)
C1 - C3 - C4 - H4	-177(1)
C2 - C3 - C4 - C5	-178.2(2)
C2 - C3 - C4 - H4	5(1)
C3 - C4 - C5 - C6	-157.5(2)
C3 - C4 - C5 - N1	79.4(2)
C4 - C5 - C6 - C61	-120(4)
C4 - C5 - N1 - C7	-145.7(2)
C4 - C5 - N1 - N2	52.7(2)
C5 - N1 - C7 - O1	9.5(2)
C5 - N1 - C7 - O2	-171.3(1)
C5 - N1 - N2 - C9	-109.9(2)
C5 - N1 - N2 - HN2	71(2)
N1 - C7 - O2 - C8	-177.1(2)
O1 - C7 - O2 - C8	2.0(3)
O1 - C7 - N1 - N2	170.5(2)
O2 - C7 - N1 - N2	- 10.4(2)
C7 - N1 - N2 - HN2	- 91(2)
N1 - N2 - C9 - O3	2.0(3)
N1 - N2 - C9 - O4	-177.8(2)
HN2- N2 - C9 - O3	-179(2)
HN2- N2 - C9 - O4	1(2)
N2 - C9 - O4 - C10	178.7(2)
O3 - C9 - O4 - C10	- 1.1(3)
C7 - N1 - N2 - C9	88.6(2)
H5 - C5 - C4 - C3	- 37(1)
H5 - C5 - C6 - C61	118(4)
H5 - C5 - N1 - C7	- 25(1)
H5 - C5 - N1 - N2	173(1)
H5 - C5 - C4 - H4	139(2)
N1 - C5 - C6 - C61	4(4)
C6 - C5 - N1 - N2	- 71.8(2)
H4 - C4 - C5 - C6	19(1)
C6 - C5 - N1 - N7	89.8(2)

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1) C.A. Coulson, T.H. Goodwin, J.Chem.Soc. 1962,2851

2) L. Salem, J.S. Wright, J.Am.Chem.Soc. 91,5947 (1970)

3a) G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972

3b) E. Vogel, Angew. Chem.66, 640(1954)

4a) H.-D. Martin, B. Mayer, Angew. Chem. 95, 281(1983);Angew. Chem., Int. Ed. Engl.22, 283(1983)

4b) H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze, V. Bonacic-Koutecky, Chem. Ber. 113, 1153(1980)

5) W.R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H.G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B.P. Scholz, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 116, 2717(1983)

6) N.L. Allinger, Quantum Chemistry Program Exchange 8, 318 (1975)

7) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., John Wiley, New York 1976

8) A. Greenberg, J.F. Liebmann, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978

9) E. Osawa, G. Szalontai, A. Tsurumoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1209(1983)

10) P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377(1970)

11) H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, Angew. Chem. 93, 695(1981); Angew. Chem.,Int. Ed. Engl. 20, 677 (1981)

12) H.M. Frey. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103(1969)

13) C. Rüchard, H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 92, 417(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 429(1980)

14) J.P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. 84, 3250(1962)

15) C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679(1964)

16) H.-D. Martin, P.Pföhler, T. Urbanek, R. Walsh, Chem. Ber. 116, 1415(1983)

17) E. Schaumann, R. Ketcham, Angew. Chem. 94, 231(1982)

18) E.M.Engler, J.D. Andose, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005(1973)
19) K.N. Houk, P.D. Mollere, J.Am. Chem. Soc. 99, 3226(1977)
20) P.D. Mollere, Tetrahedron Lett. 1973, 2791
21) R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, K.A.F. Record, R. Scattergood, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,1974, 406
22) R.N. Warrener, E.E. Nunn, M.N. Paddon-Row, Aust. J. Chem. 32, 2659(1979)
23) Y. Jean, A. Devaquet, J.Am. Chem. Soc. 99, 1949(1977)
24) A.R. Gregory, M.N. Paddon-Row, J. Am. Chem. Soc. 98, 7521 (1976)
25) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1(1970)
26) Y. Shvo in S. Patai(Ed.), The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, J. Wiley, New York 1975, S. 1017
27) S.F. Nelsen, J.M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. 95, 2011(1973)
28) J.D. Dunitz, V, Schomaker, J. Chem. Phys. 20, 1703(1952)
29) P. Rademacher, H. Koopmann, Chem. Ber. 108, 1557(1975)
30) S. Meilboom, L.C. Snyder, Chem. and Eng. News 44, 51(1966)
31) S.F. Nelsen, V.E. Peacock, G.R. Weisman, M.E. Landis, J.A. Spencer, J. Am. Chem. Soc. 100, 2806(1978)
32) P. Rademacher, Tetrahedron Lett. 1974, 83
34) P. Rademacher, Chem. Ber. 108, 1548(1975)
33) E. Haselbach, A. Mannschreck, W. Seitz, Helv. Chim. Acta 56, 1614(1973)
35) A. Veillard, Theor. Chim. Acta 5, 413(1966)
36) D.N. Reinhoudt, Adv. Het. Chem. 21, 253(1977)
37) W.E. Stewart, T.H. Siddall III, Chem. Rev. 1970, 547
38) D.N. Reinhoudt, C.G. Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 865(1973)
39) R.P. Ghandi, V.K. Chadha, Ind. J. Chem. 9, 305(1971)
40) D.N. Reinhoudt, C.G. Kouwenhoven, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1233
41) G.J. Bishop, B.J. Price, I.O. Sutherland, J.Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 672
42a) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604(1963)
42b) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742(1963)

42c) R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403(1976)
43) R. Sustmann, J. Sauer, Angew. Chem. 92, 773(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 779(1980)
44) T. Mukai, T. Kumagai, A. Aobayama, Y. Yamashita, Heterocycles 15, 1569(1981)
44a) J. Streith, M. Cassal, Tetrahedron Lett. 1968, 4541
44b) J. Streith. M. Cassal, Angew. Chem. 80, 129(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 117(1968)
44c) J. Streith, M. Cassal, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2175
45) L.H. Sternbach, Angew. Chem. 83, 70(1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 34(1971)
46a) H. Prinzbach, H.-D. Martin, Chimia 23, 37(1969)
46b) H.-D. Martin, R. Iden, F.-J. Mais, G. Kleefeld, A. Steigel, B. Fuhr, O. Rümmele, A. Oftring, E. Schwichtenberg, Tetrahedron Lett. 1983, 5469
46c) H.-D. Martin, F.-J. Mais, B. Mayer, H.J. Hecht, M. Hekman, A. Steigel, Monatsh. f. Chem. 114,1145(1983)
47) R. Huisgen, Angew. Chem. 92, 979(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 947(1980)
48) F. Bellamy, J. Streith, Heterocycles 4, 1391(1976)
49) M. Franck-Neumann, C. Buchner, Tetrahedron Lett. 1969, 2659
50) F.-J. Mais, Dissertation Düsseldorf 1985
51) W. Eberbach, M. Perroud-Arrgüelles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579(1971)
52) H. Prinzbach, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 52, 396(1969)
53) H. Prinzbach, R Fuchs, R. Kitzing, Angew. Chem. 80,78 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 67(1968)
54) R. M. Acheson, Adv. Het. Chem. 1, 125(1963)
55) G. Maier, Angew. Chem. 79, 446(1967)
56) E. Vogel, H. Günther, Angew. Chem. 79, 429(1967)
57) A. de Meijere, Chem. i. u. Z. 1982, 13
57b) C.J.M. Sterling, Isr. J. Chem.21,111(1981)
58) W.D. Phillips in F.C.Nachod, W.D. Phillips(Ed.), Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York 1962, S. 455

59) M.J.S. Dewar, N. Trinahstic, Tetrahedron 26, 4269(1970)
60) M.J.S. Dewar, N. Trinahstic, J. Am. Chem. Soc. 92, 1453 (1970)
61) L.M. Jackman, F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975
62) J. Sandström, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press,1982
63) E.E. van Tamelen, D. Carty, J. Am. Chem. Soc. 93, 6102(1971)
64) L.A. Paquette, R.J. Halusta, J. Am. Chem. Soc. 94,534(1972)
65a) M.G. Barlow, G.M. Harrison, R.N. Haszeldine, W.D. Morton, P. Shaw-Luckman, M.D. Ward, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2101
65b) M.G. Barlow, R.N. Haszeldine, W.D. Morton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 931
66) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie,Thieme Verlag, Stuttgart 1984
67) W.Adam, O. de Lucchi, Angew. Chem. 93, 408(1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 400(1981)
68) A. Padwa, A. Rodriguez, Tetrahedron Lett. 1981, 187
69) T. Miyashi, Y. Fuji, Y. Nishizawa, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 103, 725(1980)
70) J. Foos, S.Q.A. Rizvi, G. Fraenkel, J. Org. Chem. 44, 2522 (1979)
71) H. Matsuda, A. Ninagawa, A. Baba, K. Sato, Tetrahedron Lett. 1983, 789
72) T. Miyashi, K. Yamakawa, M. Kamata, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 105, 6342(1983)
73) J.E. Anderson, J.M. Lehn, J.Am. Chem. Soc. 89,81(1967)
74) J.H. Hall, W.S. Bigard, J. Org. Chem. 43, 2785(1978)
75) J.J. Fox, D. van Praag, J. Am. Chem. Soc. 82, 486(1960)
76) L.A. Carpino, E.S. Rundberg. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 1431
77) J. Firl, S. Sommer, Tetrahedron Lett.1971, 4193
78) W.R. Roth, M. Martin, Chem. Ber. 102, 811(1969)
79) W. Hale, J. Am. Chem. Soc. 36,104(1914)
80) E.E. van Tamelen, S.P. Pappas, J. Am. Chem. Soc. 84, 3789 (1962)

81) E.E. van Tamelen, S.P. Pappas, J. Am. Chem. Soc. 85,3297 (1963)

82) J.J. Gajewski, Hydrcarbon Thermal Isomerisations, Academic Press, New York 1981

83) M.J.S. Dewar, H.S. Rzepa, J. Chem. Res., Synop.,26(1978)

84) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, Adv. Heterocycl. Chem. 31, 169 (1982)

85) K.E. Wilzbach, D.J. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 92,2178(1970)

86) M.G. Barlow, J.G. Dingwall, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1580

87) F.W. Fowler, J. Org. Chem. 37, 1321(1972)

88) E.E. Corey, J. Streith, J. Am. Chem. Soc. 86, 950(1964)

89) O.L. Chapman, C.L. McIntosh, J. Am. Chem. Soc.95, 247(1973)

90) H. Furrer, Chem. Ber. 105, 2780(1972)

91) L.J. Altman, M.F. Semmelhack, R.B. Hornby, J.C. Vederas, J. Chem. Soc.,Chem. Commun. 1968, 686

92) S.F. Nelsen, Acc. Chem. Res. 11, 14(1978)

93) H. Javaheripour, D.C. Neckers, J. Org. Chem. 42, 1844(1977)

94) A. Krantz, B Hoppe, J. Am. Chem. Soc. 97, 6590(1975)

95) G. Maier, U. Schäfer, Tetrahedron Lett. 1977, 1053

96) T. Takahashi, S. Hirokami, M. Nagato, T. Yamazaki, J. Org. Chem. 48, 2914(1983)

97) T. Nishio, A. Kato, C. Kashima, Y. Omote. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1980, 607

98) H. Prinzbach, H. Hagemann, J.H. Hartenstein, R. Kitzing, Chem. Ber. 98, 2201(1965)

99) P. de Mayo, C.L. McIntosh, R.W, Yip in R. Srinivasan(Ed.), Organic Photochemical Syntheses, Vol.1, S.99, John Wiley, New York 1971

100) P. de Mayo, A.C. Weedon, R.W. Zabel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 881

101) P. de Mayo, A.C. Weedon, R.W. Zabel, Can. J. Chem. 59 2328(1981)

102) J.F. King, E.G. Lewars, D.R.K. Harding, R.M. Enanoza, Can. J. Chem. 53, 3656(1975)

102a)S.T. Reid, Adv. Heterocycl. Chem. 33, 1(1983)

102b) B. Gorewit,M. Rosenblum, J. Org. Chem. 38, 2257(1973)
103a) P. Eisenbarth, M. Regitz, Chem. Ber. 115, 3736(1982)
103b) S. Masamune, N. Nakamura, J. Spadaro, J. Am. Chem. Soc. 97, 918(1975)
104) L.A. Paquette, R.W. Houser, M. Rosen, J. Org. Chem. 35, 905(1970)
105) H. Hogeveen, R.F. Kingma, D.M. Kok, J. Org. Chem. 47, 1909(1982)
106a) T. Nishio, K. Katahira, Y. Omote, Tetrahedron Lett. 1980, 2825
106b) T. Nishio, Y. Omote, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1983, 1773
107) R. C. de Selms, W.R. Schleigh, Tetrahedron Lett. 1972,3563
108) M.J.S. Dewar, G.P. Ford, J.P. Ritchie, H.S. Rzepa, J. Chem. Res., Synop.,26(1978)
109) Z. Latajka, H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, E. Ratajczak, J. Mol. Struct. 21, 299(1974)
110) Z. Latajka, H. Ratajczyk, W.J. Orville-Thomas, E. Ratajczak, J. Mol. Struct. 28, 323(1975)
111) O.L. Chapman, D. de la Cruz, R. Roth, J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 1337(1973)
112) D.W. Whitman, B.K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 102,4272 (1980)
113) R.N. Warrener, G. Kretschmer, M.N. Paddon-Row, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 806
114) J.B. Hendrickson, Angew. Chem. 86,71(1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl.13, 47(1974)
115) Übersicht über die Photochemie von Hexatrienen: W. G. Dauben, E.L. Mcinnis, D.M. Michna in P. de Mayo(Ed.), Rearrangements in Ground and Exciteted States, Vol. III, S.91, Academic Press, New York 1980
115a) E.H. Carlson, A.P. Schaap, M. Raban, J. Org. Chem. 38, 1605(1973)
116) B. Franzus, M.L. Scheinbaum, D.L. Waters, H.B. Bowlin, J. Am. Chem. Soc. 98, 1241(1976)

117) A. Hassner, Small Ring Heterocycles, Part 1, John Wiley, New York 1983

118) W. Lwowski, Nitrenes, Interscience, New York 1970

119) H.W. Heine, D.C. King, L.A. Portland, J. Org. Chem. 31, 2662(1966)

120) Y. Iwakura, A. Nabeya, T. Nishigushi, Y. Ichikawa, J. Org. Chem. 30, 3410(1965)

121a) R.C. Weast(Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton 1980

121b) J.A. Kerr, Chem. Rev. 66, 465(1960)

122) A. Hassner, Small Ring Heterocycles, Part2, John Wiley, New York 1983

123) A. Hassner, W. Chau, R. D'Costa, Isr. J. Chem. 1982, 76

124) J.C. Kauer, A.K. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 82, 852(1960)

125) M.E. Landis, L.M. Bell, D.C. Madoux, J. Mitchell, J.M. Schmidt, J.A. Spencer, J. Am. Chem. Soc. 102, 838(1980)

126) E.E. Nunn, R.N. Warrener, J. Chem. Soc.,Chem. Commun. 1972, 818

127) E.C. Taylor, H.M.L. Davies, W.T. Lavell, J. Org. Chem. 49, 2208(1984)

128) E.C. Taylor, R.J. Clemens, H.M.L. Davies, N.F. Haley, J. Am. Chem. Soc. 103, 7659(1981)

129) D. Mackay, J.A. Campbell, C.P.R. Jennison, Can. J. Chem. 48, 81(1969)

130) D.D. McIntyre, D. Mackay, L.L. Weng, Can. J. Chem. 58, 1316(1980)

131) J.A. Campbell, D. Mackay, T.D. Sauer,Can. J. Chem. 50, 371(1972)

132) E.K.v. Gustorf, D.V. White, B. Kim, D. Hess, J. Leitich, J. Org. Chem. 35, 1155(1970)

133) P.E. Hansen, J.J. Led, Org. Magn. Res. 15, 288(1981)

134) S.R. Tanny, J. Grossmann, F.W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 94, 6495(1972)

135) A. Steigel, Universität Düsseldorf, Privatmitteilung

136) E. Kleinpeter, R. Borsdorf, ^{13}C-NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin 1981

137) C. Grundmann, The Nitrile Oxides, Springer, Berlin 1971

138a) A. Padwa in P. de Mayo, Rearrangements in Ground and Excitet States, Vol. III, S.518, Academic Press,New York 1980

138b) L. Fisera, L. Stibranyi, A. Matusowa, V. Oremus, H.-J. Timpe, Tetrahedron Lett. 1984, 2731

139) R.N. Warrener, R.Y.S. Tan, R.A. Russel, Tetrahedron Lett. 1979, 5031

140) C.Y.J. Chang, D. Mackay, T.D. Sauer, Can. J. Chem. 50, 3315(1972)

141) H.-P. Wingen, geplante Dissertation, Düsseldorf 1985

142) B. Carpenter, Tetrahedron 34, 1877(1978)

143) B. Carpenter, C.F. Wilcox, W.R. Dolbier, Tetrahedron 35, 707(1979)

144) C.F. Wilcox, B. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 101, 3897(1968)

145) E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1978

146) A. Streitwieser,Jr., Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists, John Wiley, New York 1961

147) M. Klessinger, Elektronenstruktur organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1982

148) J.A. Campbell, I. Harris, D. Mackay, T.D. Sauer, Can. J. Chem. 53, 535(1974)

149) T. Sheradsky, R. Moshenberg, J. Org. Chem. 49, 587(1984)

150) J. Rigaudy, J.C. Breliere, Bull. Soc. Chim. Fr.1968,455

151) M.V. George, A.Mitra, K.B. Sukumaran, Angew. Chem. 92, 1005(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 973(1980)

152) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797(1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781(1969)

153) K. Hafner, W. Kaiser, Tetrahedron Lett. 1964, 2185

154) R.A. Jones, G.P. Bean, The Chemistry of Pyrroles, Academic Press, London 1977

155) R.E. v.d. Stoel,H.C.v.d. Plas, G. Geurtsen, J. Heterocycl. Chem. 1980, 1617

156) J.F. Bielmann, M.R. Goeldner, Tetrahedron 27,2957(1971)

157) T. Bundgard, H.J. Jakobsen, E. Rahkama, J. Magn. Reson. 19, 345(1975)
158) J.E. Baldwin, A.K. Quereshi, R.G. Pudussery, B. Sklarz, J. Am.Chem. Soc. 90, 5325(1968)
159) J.E. Baldwin, J.C. Bottaro, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 624
160) H. Posvic, R. Dombro, H. Ito, T. Telinski, J. Org. Chem. 39, 2575(1974)
161) W. Sucrow, G. Chondromatidis, Chem. Ber. 103, 1759(1970)
162) J.E. Baldwin, H.H. Basson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 795
163) A. Ohsawa, H. Arai, H. Igeta, T. Akimoto, A. Tsuji, Tetrahedron 35, 1267(1979)
164) C.Y.J. Chung, D. Mackay, T.D. Sauer, Can. J. Chem. 50, 1568(1972)
165) D. Mackay, C.W. Pilger, L.L. Wong,J. Org. Chem. 38,2043 (1973)
166) L.H. Dao, D. Mackay, Can. J. Chem. 56, 1724(1978)
167) D. Mackay, C.W. Pilger, Can. J. Chem. 52, 1114(1974)
168) C.P.R. Jennison, D. Mackay, Can. J. Chem. 51, 3726(1973)
169) D. Mackay, L.L. Wong, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 621
170) C.Y.J. Chung, D. Mackay, T.D. Sauer,Can. J. Chem. 50, 3315(1972)
171) J.W. Schulenburg, S. Archer, Org. React. 14, 1(1965)
172) D.H. Aue, R.B. Lorens, G.S. Helwig, J. Org. Chem. 44, 1202(1979)
173) R. Iden, Dissertation, Würzburg 1981
174) A, Lehnhardt, Diplomarbeit, Düsseldorf 1981
175) F.-J. Mais, Diplomarbeit, Düsseldorf 1981
176) E. Heilbronner, H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 3376(1973)
177) W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43,2923(1978)
178) Y. Nomura, N. Masai, Y. Takeuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 307
179) M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781(1975)

180) D. Hellwinkel, Nomenklatur in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1978
181) I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979
182) M. Regitz, Diazoalkane, Thieme Verlag, Stuttgart 1977
183) J.L. Marshall in A.P. Marchand(Ed.), Methods in Stereochemical Analysis, Vol.2, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1983
184) F.G. Klärner, F. Adamsky, Angew. Chem. 96, 78(1984)
185) T.L. Gilchrist, R.C. Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, Cambridge University Press, Cambridge 1979
186) F.A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1960
187) L.M. Jackman, S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1969
188) K.v. Auwers, F. König, Liebigs Ann. Chem. 426, 27(1932)
189) P.G. Gassman, W.J. Greenlee, J. Am. Chem. Soc.95,980(1973)
190) D. McNaught, Advan. Heterocycl. Chem. 27, 175(1975)
191) M. Tisler, B. Stanovnik, Adv. Heterocycl. Chem. 24,363(1979)
192) D.S.C. Black, J.E. Doyle, Adv. Heterocycl. Chem.27, 1(1980)
193) M.P. Sammes, A.R. Katritzky, Adv. Heterocycl. Chem. 32, 234(1982)
194) D. Spinelli, Adv. Heterocycl. Chem. 29, 141(1981)
195) M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899(1977)
196) J.A. Pople, D.P. Santy, G.A. Segal, J. Chem. Phys.43, 129(1965)
197) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285(1975)
198) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1302(1975)
199) K. Alder, H. Niklas, R. Aumüller, B. Olsen, Liebigs. Ann. Chem. 585, 81(1954)
200) E.L. Allred, J.C. Hinshaw, J. Am. Chem. Soc. 90, 6885(1968)
201) E.L. Allred, J.C. Hinshaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1021

202) G. Koltzenburg, P.G. Fuss, J. Leitich, Tetrahedron Lett. 1966, 3409

203a) M. Franck-Neumann, Angew. Chem. 81, 189(1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 210(1969)

203b) M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. 1968, 2979

205) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman, J. Chem.Am. Soc. 94, 1348(1972)

206) D.W. Whitman, B. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 102,4272(1980)

207) P. Dahler, P. Eilbracht, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1890

208) M. Franck-Neumann, M. Sedrati, Org. Magn. Res. 5, 217(1973)

209) J.R. Lambert, A.R. Vagenas, Org. Magn. Res. 17, 265(1981)

210) H. Fritz, H. Sauter, J. Magn. Res. 15, 177(1974)

211) H. Fritz, H. Sauter, J. Magn. Res. 18, 527(1975)

212) N. Rieber, H. Böhm, J. Heterocycl. Chem. 18, 1(1981)

213) M. Christl, R. Huisgen, R. Sustmann, Chem. Ber. 106, 3275 (1973)

214) R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717

215) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, M. Mack, Chem. Ber. 106, 3312(1973)

216) C. Grundmann, Synthesis 1970, 344

217) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3(1962)

218) W.M. Jones, W.T. Tai, J. Org. Chem. 27, 1324(1962)

219) M.W. Majchrzak, A. Kotelko, Synthesis 1983, 469

220) J. Kottwitz, H. Vorbrüggen, Synthesis 1975, 636

221) I. Fleming, D.H. Williams, Tetrahedron 23, 2747(1967)

222) P.S. Engel, Chem. Rev. 1980, 99

223) K. Mackenzie in S. Patai(Ed.), The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 1, S. 329, John Wiley, New York 1975

224) H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876(1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 835(1977)

225) E. Wildy, A. Carpenter, Tetrahedron Lett. 1978, 2469

226) N. Rieber, J. Alberts, J.A. Lipsky, D.M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. 91, 5668(1968)

227) M.P. Schneider, R.J. Crawford, Can. J. Chem. 48, 628(1970)
228) E. Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 2640(1888)
229) R.J. Crawford, A. Mishra, J. Am. Chem. Soc. 88, 3963(1966)
230) F.-G. Klärner, V. Glock, Angew. Chem. 96, 78(1984)
231) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 1348(1972)
232) E.L. Allred, J.C. Hinshaw, J. Am. Chem. Soc. 90, 6885(1968)
233) B. Dischler, Angew. Chem. 78, 653(1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 623(1966)
234) H. Günther, Angew. Chem. 84, 907(1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 861(1972)
235) M. Christl, M. Herbert, Org. Magn. Res. 12, 150(1979)
236) R. Mondelli, A. Gamba, Org. Magn. Res. 5, 101(1973)
237) A. Gamba, R. Mondelli, Tetrahedron Lett. 1971, 2133
238) G. Fronza, R. Mondelli, S. Bradamante, J. Magn. Res. 36, 343(1979)
239) W.R. Roth, M. Martin, Liebigs Ann. Chem. 702, 1(1967)
240) R.J. Drewer in S. Patai(Ed.), The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 2, S. 935, John Wiley, New York 1975
241) T.V. van Aucken, K.L. Rinehart, J. Am. Chem. Soc. 84, 3736(1962)
242a) R.A. Keppel, R.G. Bergman, J.Am. Chem. Soc. 94, 1350(1972)
242b) D.F. Eaton, R.G. Bergman, G.S. Hammond, J.Am. Chem. Soc. 94, 1351(1972)
243) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 7931(1972)
244a) M. Franck-Neumann, P. Geoffroy, J.J. Lohmann, Tetrahedron Lett. 1983, 1775
244b) M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. 1980, 671
244c) M. Franck-Neumann, D. Martina, C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. 1975, 1763
245a) W. Adam, K. Hannemann, J. Am. Chem. Soc. 105, 714(1983)
245b) W. Adam, O. de Lucchi, J. Am. Chem. Soc. 102, 2109(1980)
246) M.H. Chang, D.A. Dougherty, J.Am. Chem. Soc. 104, 2333(1982)

247) Y. Nishizawa, T. Miyashi, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 103, 1176(1981)
248) A. Padwa, H. Ku, Tetrahedron Lett. 1980, 1009
249) A. Padwa, A. Rodriguez, M. Tohidi, T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 105, 933(1983)
250) G.L. Closs, L.E. Closs, W.A. Böll, J. Am. Chem. Soc. 85, 3796(1963)
251) W.J. Leigh, D.R. Arnold, Can. J. Chem. 57, 1186(1979)
252) G.L. Closs, W.A. Böll, H. Heyn, V. Dev, J. Am. Chem. Soc. 90, 173(1968)
253a) S.T. Reid, Photochemistry 13, 422,496(1983)
253b) S.T. Reid, Photochemistry 14, 369,417(1984)
253c) S.T. Reid, Photochemistry 12, 401,446(1982)
253d) S.T. Reid, Adv. Heterocycl. Chem. 32, 234(1982)
253e) S.T. Reid, Adv. Heterocycl. Chem. 11, 1(1970)
254) M. Jones, S.D. Reich, J. Am. Chem. Soc. 89, 3935(1967)
255) M. Jones, R.A. Moss, Carbenes, John Wiley, New York 1973
256) W. Kirmse, Carbenes, Academic Press, New York 1971
257a) L. Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 82, 1001(1960)
257b) A. Guarino, A.P. Wolf, Tetrahedron Lett. 1969, 655
258) D.H. Paskovich, P.W.N. Kwok, Tetrahedron Lett. 1967, 2227
259) J.W. Wilt, J.-M. Kosturik, R.C. Orlowski, J. Org. Chem. 30, 1052(1965)
260) L.A. Paquette, L.M. Leichter, J. Org. Chem. 39, 461(1974)
261) J.R. Peyser, T.W. Flechtner, J. Org. Chem. 41, 2028(1976)
262) L.A. Paquette, L.M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 93, 5128 (1971)
263) G. Wittig, W. Joos, P. Rathfelder, Liebigs Ann. Chem. 610, 180(1957)
264) C.G. Overberger, J.J. Monagle, J. Am. Chem. Soc. 78, 4470 (1956)
265) T. Tsuchiya, V. Snieckus, Can. J. Chem. 53, 519(1975)
266) J.A. Moore, E. Mitchell in R.C. Elderfield(Ed.), Heterocyclic Compounds, Vol.9, S. 224, New York 1967
267) V. Snieckus, J. Streith, Acc. Chem. Res. 1981, 348
268a) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907

268b)H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173
269) M. Christl, Universität Würzburg, Privatmitteilung
270a)H. Dürr, K.-H. Pauly, K. Fischer, Chem. Ber. 116,2855(1983)
270b)H. Dürr, H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565(1973)
270c)H. Dürr, H. Kober, Tetrahedron Lett. 1975, 1941
271) R.D. Cockcroft, E.E. Waali, S.J. Rhoads, Tetrahedron Lett. 1970, 3539
272) M.E. Landis, J.C. Mitchell, D.L. Offen, J. Org. Chem. 46, 501(1981)
273) J. Kurita, K. Iwata, M. Hasebe, T. Tsuchiya, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 941
274) W.T. Dixon, Theory and Interpretation of Magnetic Resonance Spectra, Plenum Press, London 1972
275) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237(1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219(1970)
276) G. Binsch, H. Kessler, Angew, Chem. 92, 445(1980); Angew. Chem., Int. Ed.Engl. 19, 411(1980)
277a)A. Jaeschke, H. Muensch. H.G. Schmid, H. Friebolin, A. Mannschreck, J. Mol. Spectroscop. 31, 14(1969)
277b)H. Shanan-Atidi, K.H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. 74, 961(1970)
278) D.S. Stephenson, G. Binsch, Quantum Chem. Progr. Exch. 10, 365(1978)
279) W.D. Phillips, J. Chem. Phys. 23, 1363(1955)
280) M. Rabinowitz, A. Pines, J. Am. Chem. Soc. 91, 1585(1969)
281) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973
282) J.M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311(1970)
283) J.E. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 91, 6374(1969)
284) J.E. Anderson, J.M. Lehn, Tetrahedron 24, 123(1968)
285) J.E. Anderson, J.M. Lehn, Tetrahedron 24, 137(1968)
286) E.L. Allred, C.L. Anderson, R.L. Miller, A.L. Johnson, Tetrahedron Lett. 1967, 525
287) B.J. Price, R.V. Smallmann, I.O. Sutherland, J. Chem.Soc., Chem. Commun. 1966, 319
288) E.W. Bittner, J.T. Gerig, J. Am. Chem. Soc. 94, 913(1972)

289) Y. Nomura, Y. Takeuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 295

290) S.F. Nelsen, G.R. Weisman, J. Am.Chem. Soc. 98, 1842(1976)

291) V.J. Baker, A.R. Katritzky, J.-P. Majoral, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 823

292a) Y. Toomie, C.H. Koo, I. Nitta, Acta Crystallogr. 11, 774 1958)

292b) R. Shintani, Acta Crystallogr. 13, 609(1960)

293) F.A.L. Anet, M.Z. Haq, J. Am. Chem. Soc. 87, 3147(1965)

294) E. Breitmaier, G. Bauer, ^{13}C-NMR-Spektrokopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1977

295) E.L. Eliel, Conformational Analysis, John Wiley, New York 1967

296) J.B. Hendrickson, J. Am.Chem. Soc. 89, 7047(1967)

297) W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 378(1970)

298) W. Dittmar, J. Sauer, A. Steigel, Tetrahedron Lett. 1969, 5171

299) L.A. Paquette, D.E. Kuhla, J.H. Barrett, J. Org. Chem. 34, 2866(1969)

300) G. Maier, U. Heep, Chem. Ber. 101, 1371(1968)

301) A. Steigel, NMR, Basic Principles and Progress 15, 1(1978)

302) A.K. Cheng, J.B. Stothers, Org. Magn. Res. 9, 355(1977)

304) W. Grimme, H.G. Köser, J. Am. Chem. Soc. 103, 5919(1981)

305) W.P. Fowler, J.Am. Chem. Soc. 101, 6677(1979)

306) A.C. Cope, G.A. Berchtold, D.L. Ross, J. Am. Chem. Soc. 83, 3859(1961)

307) L.F. Fieser, M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Band 1, S.191, John Wiley, New York 1967

308) A.C. Day, M.C. Whitting, Org. Synth. 50, 3

309) S.D. Andrews, A.C. Day, P. Raymond, M.C. Whitting, Org. Synth. 50, 27

310) G. Lock, K. Stach, Chem. Ber. 77, 293(1944)

311) G.L. Closs, J.J. Coyle, J. Org. Chem. 31, 2759(1966)

312) H. Staudinger, O. Anthes, E. Pfenninger, Chem. Ber. 49, 1932(1916)

313) L.I. Smith, K.L. Konrad, Org. Synth., Coll. Vol. III, 350

314) H. Staudinger, O. Kupfer, Chem. Ber. 44, 2197(1911)
315) A.Schönberg, W.I. Awad, N. Latif, J. Chem. Soc. 1951, 1368
316) A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3. Ausgabe, S.719, Longmans, Green & Co., London 1966
317) A. Werner, H. Buss, Chem. Ber. 27, 2193(1894)
318) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3(1962)
319) M.T. Hughes, R.O. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 587
320) B. Price, O. Sutherland, F.G. Williams, Tetrahedron 22, 3477(1966)
321) R. Shaw in S. Patai(Ed.), The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, Part 1, S. 53, John Wiley, New York 1975
322) G. Kleefeld, geplante Dissertation, Düsseldorf 1985
323) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1984
324) J.C. Breliere, J.M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1965, 426

LEBENSLAUF

Ich, Hans Höchstetter, wurde am 5.9.1955 als Sohn des Schuhmachermeisters Konrad Höchstetter und seiner Frau Evelyn, geb. Schneider, in Bad Berneck i.F. geboren.
Ab Herbst 1961 besuchte ich die Volksschule Bad Berneck, ab Herbst 1965 das Graf-Münster-Gymnasium Bayreuth, wo ich im Juni 1974 die Reifeprüfung ablegte.
Danach leistete ich von Juli 1974 bis September 1975 in Pfreimd (Obpf.) meinen Grundwehrdienst ab.
Im Wintersemester 1975 begann ich an der Universität Würzburg mit dem Chemiestudium, unterzog mich im Oktober 1977 der Diplom-Vorprüfung und legte den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung im Dezember 1979 ab.
Die Diplomarbeit fertigte ich von Februar 1980 bis Februar 1981 im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-D. Martin an.
Im April 1981 folgte ich meinem Doktorvater an die Universität Düsseldorf, wo ich mit dieser Dissertation begann und seither als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt bin.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606